

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

RAFAEL BET

**ORIGEM E DESTINO DA MATÉRIA ORGÂNICA SEDIMENTAR NA REGIÃO DE
DESEMBOCADURA DO COMPLEXO ESTUARINO DE PARANAGUÁ –
PARANÁ/BRASIL UTILIZANDO MARCADORES ORGÂNICOS GEOQUÍMICOS**

PONTAL DO PARANÁ

2010

RAFAEL BET

**ORIGEM E DESTINO DA MATÉRIA ORGÂNICA SEDIMENTAR NA REGIÃO DE
DESEMBOLCADURA DO COMPLEXO ESTUARINO DE PARANAGUÁ –
PARANÁ/BRASIL UTILIZANDO MARCADORES ORGÂNICOS GEOQUÍMICOS**

Monografia apresentada à disciplina de Estágio Supervisionado I como requisito parcial à conclusão do Curso de Oceanografia com Habilitação em Pesquisa Oceanográfica, Setor de Ciências da Terra, Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Profº Dr. César de Castro Martins

PONTAL DO PARANÁ

2010

Dedico este trabalho aos meus pais Cláudio e Bete que sempre me apoiaram. Vocês são minha referência pra tudo!

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, avós e ao meu irmão que sempre me incentivaram e apoiaram em minhas decisões. À Deus por me proteger e amparar na horas mais difíceis.

Ao meu orientador Profº Dr. César de Castro Martins pela oportunidade de estudar e estagiar no LaGPoM, e também pela paciência e disposição em me ajudar com dúvidas e questionamentos.

À minha namorada Andréia por dividir comigo alguns anseios e compartilhar todos os momentos durante esses 4 anos.

À Marina por me agüentar “por tabela” todo esse tempo em sua casa.

À Dani pela ajuda na formatação...ou melhor, pela formatação toda!

Aos colegas de sala “Minero” (Rafael Melo), Marina, “Grampola” (Camilla), Eduardo e Larissa fundadores do “condô” e parceiros do truco. Ao Denis e Fabrício pelos tererés.

Aos demais colegas que alguma vez foram parceiros de copos...

À “Mari” (Mariana), Ana e Manuela pela força no laboratório durante as análises. Ao Felipe pelas injeções das amostras de HPAs no IO/USP. À “Lizi” e Larissa pela ajuda nas análises granulométricas, e à Juliane Castro pela paciência na elaboração dos gráficos.

Aos barqueiros Josias e Abraão e aos amigos “Cica” (Alan), “Magrão” (André) e Glauco que me ajudaram nas coletas e confecção de mapas.

Aos funcionários “Dona Ízis”, Divone e “Ruthinha”. Ao “Seu Antônio” pelas risadas no almoço e janta.

E ao CNPq pela bolsa concedida.

*“Não tem sentido dizer que fazemos o melhor que podemos.
Temos que fazer o que é necessário”.*

Winston Churchill

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1: Estrutura básica dos esteróides (MARTINS, 2005).	17
FIGURA 2: Estrutura dos esteróis, nomenclatura oficial e usual com abreviações $\Delta^{b,c}$ no qual “a” é o número de carbonos e “b”, “c” a(s) posição(ões) da(s) ligação(ões) dupla(s). Fonte: O autor 2010, adaptado de CESCHIM, 2010.....	18
FIGURA 3: Estrutura básica de um n-alcano (LORENÇO, 2003).	22
FIGURA 4: Estrutura dos principais HPAs utilizados neste estudo destacando os prioritários segundo a EPA. Fonte: O autor 2010, adaptado de SEYFFERT, 2008.....	25
FIGURA 5: Área de estudo hachurada onde os pontos de coleta foram distribuídos. Fonte: O autor 2010, adaptado de IGNÁCIO, 2007.	27
FIGURA 6: Mapa da área de estudo mostrando os pontos de coleta. Fonte: Laboratório de Física Marinha - CEM/UFPR (2010) e LOGeo – CEM/UFPR (2010).	32
FIGURA 7: Esquema do método analítico utilizado no procedimento laboratorial para obtenção dos compostos orgânicos geoquímicos. Fonte: O autor, 2009.	34
FIGURA 8: Reação de derivatização dos esteróis (MARTINS, 2001).....	37
FIGURA 9: Mapa de distribuição do diâmetro médio dos sedimentos de fundo da região da desembocadura do CEP e áreas adjacentes. Fonte: LOGeo-CEM/UFPR, 2010.....	44
FIGURA 10: Variação das concentrações de n-alcenos totais por pontos amostrados. Fonte: LOGeo-CEM/UFPR, 2010.	46
FIGURA 11: Áreas de manguezal do Complexo Estuarino de Paranaguá. Fonte: BRAUN, 2006.....	51
FIGURA 12: Variação das concentrações do Σ HPAs* por pontos amostrados. Fonte: LOGeo-CEM/UFPR, 2010.....	56
FIGURA 13: Variação das concentrações do Σ esteróis* por pontos amostrados. Fonte: LOGeo-CEM/UFPR, 2010.....	63
FIGURA 14: Variação das concentrações de colesterol por pontos amostrados. Fonte: LOGeo-CEM/UFPR, 2010.....	67

FIGURA 15: Variação das concentrações de sitosterol por pontos amostrados. Fonte: LOGeo-CEM/UFPR, 2010.....	67
FIGURA 16: Valores da razão colestanol/colesterol por pontos amostrados. Fonte: LOGeo-CEM/UFPR, 2010.....	69
FIGURA 17: Valores da razão sitostanol/sitosterol por pontos amostrados. Fonte: LOGeo-CEM/UFPR, 2010.....	69

LISTA DE TABELAS

TABELA 1: FONTES E ORIGENS DE ESTERÓIS DE ORIGEM BIOGÊNICA UTILIZADOS NESTE TRABALHO.	19
TABELA 2: DISTRIBUIÇÃO DOS N-ALCANOS EM ALGAS, BACTÉRIAS E PLANTAS TERRESTRES (PHILP, 1985).	23
TABELA 3: IDENTIFICAÇÃO E LOCALIZAÇÃO DAS AMOSTRAS.	33
TABELA 4: DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA DOS SEDIMENTOS DA DESEMBOCADURA DO CEP.	43
TABELA 5: CONCENTRAÇÕES DOS N-ALCANOS, ALCANOS ISOPRENÓIDES, MCNR, EM $\mu\text{g.g}^{-1}$, E PARÂMETROS DE AVALIAÇÃO DE FONTES DE HIDROCARBONETOS ALIFÁTICOS. < LD: ABAIXO DO LIMITE DE DETECÇÃO; NC ¹ : FITANO<LD; NC ² : PRISTANO<LD; NC ³ : MCNR<LD; NC ⁴ : CONCENTRAÇÃO(ÕES) DO(S) COMPOSTO(S) (CADEIA CURTA)<LD; NC ⁵ : n-C ₁₇ <LD; NC ⁶ : n-C ₁₈ <LD; ALCANOS TOTAIS: SOMATÓRIO DOS COMPOSTOS n-C ₁₀ AO n-C ₄₀ ; PRIS/FIT: RAZÃO ENTRE O PRISTANO E O FITANO; TAR: $\frac{\Sigma(C_{27}+C_{29}+C_{31})}{\Sigma(C_{15}+C_{17}+C_{19})}$; IPC _A : $\frac{1}{2} * ((\Sigma C_{25}+C_{27}+C_{29}+C_{31}+C_{33}) + (\Sigma C_{27}+C_{29}+C_{31}+C_{33}+C_{35})) / (\Sigma C_{26}+C_{28}+C_{30}+C_{32}+C_{34})$. CONTINUA.	47
TABELA 6: CONCENTRAÇÕES DOS HPAS EM ng.g^{-1} E PARÂMETROS DE AVALIAÇÃO DAS FONTES. < LD: ABAIXO DO LIMITE DE DETECÇÃO; ΣHPAS*: SOMATÓRIO DOS COMPOSTOS COM EXCEÇÃO DO PERILENO E RETENO; ΣALQUIL-HPAS: SOMATÓRIO DOS HPAS ALQUILADOS; %PERILENO: RAZÃO ENTRE O PERILENO E Σ(FLUORENO, FENATRENO, ANTRACENO, FLUORANTENO, PIRENO, BENZO(A)ANTRACENO, CRISENO, BENZO(B)FLUORANTENO, BENZO(J)FLUORANTENO, INDENO[1,2,3-C,D]PIRENO E DIBENZO(A,H)ANTRACENO); NC ^A : PERILENO<LD; NC ¹ : ANTRACENO<LD; NC ² : FENANTRENO<LD; NC ³ : FLUORANTENO<LD; NC ⁴ : PIRENO<LD; NC ⁵ : BENZO(A)ANTRACENO<LD; NC ⁶ : CRISENO<LD; NC ⁷ : INDENO<LD; NC ⁸ : BENZO(G,H,I)PERILENO<LD; NC ⁹ : METILFENANTRENOS<LD; NC ¹⁰ : 4-6 ANÉIS<LD; NC ¹¹ : 2-3 ANÉIS<LD. CONTINUA.	54

TABELA 7: PARÂMETROS DE AVALIAÇÃO UTILIZADOS PARA DISTINÇÃO DAS FONTES DE INTRODUÇÃO DE HPAS. O AUTOR (2010) ADAPTADO DE YUNKER <i>et al.</i> , 2002b.....	58
TABELA 8: CONCENTRAÇÕES DE ESTERÓIS FECAIS, EM $\mu\text{g.g}^{-1}$ E PARÂMETROS DE AVALIAÇÃO QUANTO À CONTAMINAÇÃO POR ESGOTOS.<LD: ABAIXO DO LIMITE DE DETECÇÃO; NC ¹ : COPROSTANOL<LD; NC ² : COLESTANOL<LD.....	61
TABELA 9: CRITÉRIOS UTILIZADOS PELOS REFERIDOS AUTORES PARA DISTINÇÃO ENTRE A MATÉRIA ORGÂNICA DE ORIGEM ANTRÓPICA E NATURAL.	62
TABELA 10: CONCENTRAÇÕES DOS ESTERÓIS ANALISADOS EM $\mu\text{g.g}^{-1}$ E PARÂMETROS DE AVALIAÇÃO DA ORIGEM E TRANSFORMAÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA. <LD: ABAIXO DO LIMITE DE DETECÇÃO; NC ² : COLESTANOL<LD; NC ³ : SITOSTANOL<LD; NC ⁴ : SITOSTEROL<LD; NC ⁵ :CAMPESTEROL <LD; Σ ESTERÓIS*: NÃO INCLUI COPROSTANONA. CONTINUA.....	64

RESUMO

Cerca de 60% das grandes cidades do mundo se desenvolveram em torno dos estuários, áreas de importância econômica, por abrigarem indústrias e portos; e biológica, onde organismos se reproduzem, refugiam e se alimentam. Contudo, com o aumento demográfico nas regiões costeiras, os estuários passaram a receber maiores quantidades de efluentes domésticos e industriais *in natura* ou com tratamento ineficiente que são transportados pelas correntes locais antes de se depositarem. Este trabalho avaliou a origem da matéria orgânica sedimentar, assim como o possível estado de contaminação da região de desembocadura do Complexo Estuarino de Paranaguá (CEP) localizado na porção centro-norte da planície costeira paranaense, onde coexistem atividades urbanas, portuárias, industriais, pesqueiras e agrícolas. Os marcadores orgânicos (hidrocarbonetos alifáticos, policíclicos aromáticos e esteróis) de 20 amostras de sedimentos superficiais foram obtidos por extração em Soxhlet, purificação em coluna de adsorção e injeção de extratos em cromatógrafo a gás com detector de ionização de chama (GC-FID) e espectrômetro de massas (GC-MS). Os resultados para o total de HPAs (ΣHPAs) foram baixos (<LD a 14,41 ng.g⁻¹ peso seco), inferiores aos reportados no estuário da Lagoa dos Patos, RS e na região próxima ao Porto de Paranaguá, PR. Os altos valores da porcentagem de perileno encontrados em 25% dos pontos amostrados sugerem aporte de matéria orgânica biogênica. A concentração de n-alcenos totais variou de 0,001 µg.g⁻¹ à 3,460 µg.g⁻¹ (peso seco), valores da mesma ordem de grandeza dos encontrados em outras áreas costeiras brasileiras como na Baía de Sepetiba, RJ e Lagoa dos Patos, RS mas, inferiores aos de áreas contaminadas por hidrocarbonetos como no estuário de Santos, SP. Além disso, apenas 10% das amostras apresentaram mistura complexa não-resolvida (UCM) cujas concentrações (9,32 e 7,90 µg.g⁻¹) foram inferiores às verificadas em áreas contaminadas por óleo, indicando ausência de contaminação por hidrocarbonetos de origem antrópica. Os níveis de coprostanol estiveram próximos ao LD do método indicando, portanto, não haver contaminação por esgotos. Os esteróis biogênicos sugeriram contribuição de matéria orgânica autóctone proveniente de cianobactérias (*Trichodesmium*), diatomáceas (*Skeletonema costatum*, *Chaetoceros* sp), dinoflagelados e copépodes (*Acartia tonsa*, *O. oswaldocruzi*). Além disso, todas as amostras apresentaram predominância de n-alcenos de maior massa molecular com número ímpar de carbonos e valores elevados de TAR (terrestrial aquatic ratio) (5,2 a 62,0) sugerindo também, aporte de matéria orgânica de origem continental (alóctone) proveniente das espécies de manguezal *R. mangle* e *A. schaueriana*. A porção interna do CEP é caracterizada pela maior presença de atividades antrópicas onde ocorre despejo de efluentes, atividades portuárias e urbanas e drenagem fluvial. Como a região de estudo não apresentou contaminação (níveis baixos de hidrocarbonetos e esteróis fecais em comparação com outros locais considerados contaminados) sugere-se que a capacidade de diluição da baía não foi atingida. Ainda, a integração dos dados com os de estudos pretéritos realizados na porção interna do CEP permitiu concluir que o material lançado no interior da baía de Paranaguá fica retido em áreas próximas às fontes geradoras (portos e áreas urbanizadas).

Palavras-chave: hidrocarbonetos, esteróis, sedimentos, Complexo Estuarino de Paranaguá.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA.....	12
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	15
2.1	Marcadores orgânicos geoquímicos.....	15
2.1.1	Esteróides.....	16
2.1.2	Hidrocarbonetos.....	20
2.1.2.1	n-alcanos.....	22
2.1.2.2	Alcanos isoprenóides.....	23
2.1.2.3	Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos.....	24
3	ÁREA DE ESTUDO.....	27
4	OBJETIVOS.....	31
5	AMOSTRAGEM E MÉTODO ANALÍTICO.....	32
5.1	Coleta e tratamento prévio das amostras.....	32
5.2	Procedimento Laboratorial.....	34
5.2.1	Análise de hidrocarbonetos.....	34
5.2.2	Análise de esteróides.....	36
5.3	Avaliação do método analítico.....	38
5.4	Análise granulométrica.....	41
6	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	42
6.1	Granulometria.....	42
6.2	Avaliação da origem e fontes dos hidrocarbonetos.....	45
6.2.1	Hidrocarbonetos alifáticos.....	45
6.2.2	Alcanos isoprenóides.....	52
6.2.3	Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs).....	53
6.3	Avaliação da origem e fonte de esteróides.....	60
6.3.1	Esteróis fecais.....	60
6.3.2	Esteróis associados a fontes biogênicas.....	63
7	CONCLUSÃO.....	71
8	COSIDERAÇÕES FINAIS.....	73
9	BIBLIOGRAFIA.....	74

1 INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA

AS ATIVIDADES ANTRÓPICAS, A INTRODUÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS E O AMBIENTE MARINHO

O crescente desenvolvimento industrial, comercial, turístico e agropecuário ocorrido nas regiões litorâneas têm produzido grandes quantidades de resíduos industriais, materiais de dragagem e esgotos urbanos. Inapropriadamente, os corpos hídricos têm sido freqüentemente utilizados como a solução mais econômica para o destino de dejetos, porém com um grande risco de contaminação de lagos, rios e oceanos (JARDIM, 1992).

As principais rotas de entrada dos contaminantes no ambiente marinho são os rios, os esgotos domésticos, a atmosfera, as indústrias, os portos, os terminais petrolíferos, as dragagens e os acidentes com navios. A matéria orgânica de origem fecal, os elementos metálicos, os hidrocarbonetos e detergentes são drenados pelos rios ou despejados diretamente nos estuários e atuam como geradores de poluição podendo causar efeitos deletérios sobre a biota e os seres humanos (ABESSA *et al.*, 2004) além de gerar obstáculos para as atividades marinhas (lazer e recreação) e de pesca, devido à deterioração da água e redução de seus atrativos naturais (MIRANDA *et al.*, 2002).

Na maioria das regiões litorâneas, o tratamento dos esgotos domésticos consiste em simples remoção de sólidos grosseiros e cloração dos efluentes, sendo muitas vezes descartados nos corpos d'água sem qualquer tipo de tratamento. Consequentemente, a contaminação por este tipo de dejetos converte-se em um dos principais problemas brasileiros quanto à preservação e utilização dos recursos hídricos continentais e costeiros (JARDIM, 1992).

Na costa paranaense a maior fixação humana (180.000 pessoas segundo dados do IBGE, 2009) está distribuída entre os municípios de Guaraqueçaba, Antonina e Paranaguá que margeiam o Complexo Estuarino de Paranaguá (CEP) e desenvolvem suas atividades em função dos portos de Paranaguá e Antonina, do extrativismo pesqueiro e agrícola, do turismo e das indústrias.

Como a rede de coleta e tratamento é inexistente ou ineficiente, o esgoto é, inapropriadamente, lançado nos rios e em canais (ex. Rios Itiberê e Emboguaçu e canal do Anhaia, na Vila Guarani, próximos a cidade de Paranaguá) ou diretamente na baía (KOLM *et al.*, 2002), quando não é utilizado o sistema de fossas sépticas, única tecnologia de “tratamento” disponível na região (MARTINS *et al.*, 2010).

As atividades realizadas nas cidades adjacentes ao CEP (aterros sanitários, queima de biomassa vegetal, a expansão urbana sem planejamento e a disposição inadequada de esgotos), e nos portos de Paranaguá e Antonina (dragagens periódicas para manutenção dos canais de acesso e bacias de evolução, tráfego constante de embarcações, operações de limpeza de tanques e porões, produção de lixo e esgotos das docas e dos navios), constituem também, fontes de substâncias químicas, devido ao lançamento de material fecal, petrogênico e pirolítico na água que acabam acumulando nos sedimentos (VOLKMAN *et al.*, 1992; YUNKER *et al.*, 2002a).

Os contaminantes, introduzidos na coluna d’água ou associados à matéria orgânica particulada, se distribuem em função das forças hidrodinâmicas no estuário, podendo ser transportados para locais distantes da fonte até se depositarem nos sedimentos.

A falsa idéia da utilização dos corpos d’água como depuradores naturais, capazes de diluir toda a carga de esgoto, intensifica o uso desse recurso como receptor ilimitado de material antrópico, acentuando assim, o quadro geral de poluição ambiental. Portanto, é necessário conhecer e distinguir as diferentes fontes e destinos dos compostos orgânicos nos ecossistemas, além da quantificação de suas concentrações, que variam em função não apenas das atividades humanas, mas também de processos naturais, podendo ser sintetizados por organismos terrestres e marinhos.

Compostos orgânicos têm sido frequentemente utilizados em estudos de avaliação de possível contaminação de regiões costeiras no Brasil e no mundo, constituindo-se como ferramenta para o monitoramento, gerenciamento e preservação do meio ambiente (COLOMBO *et al.*, 1989; MUDGE *et al.*, 1999a,b; WANG *et al.*, 2001; YUNKER *et al.*, 2003; READMAN *et al.*, 2005; MEDEIROS *et al.*, 2005; ZAGHDEN *et al.*, 2005; BÍCEGO *et al.*, 2006; TOLOSA *et al.*, 2009; CARREIRA *et al.*, 2009).

Trabalhos pretéritos detectaram no interior do CEP, a presença de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos e hidrocarbonetos alifáticos (n-alcanos e alcanos isoprenóides) (SEYFFERT, 2008; FROEHNER *et al.*, 2009b; COSTA, 2009; MANSUR, 2009), de compostos organoclorados – pesticidas e bifenilas policloradas (PCBs) (KOIKE, 2007; FROEHNER *et al.*, 2009a; COMBI, 2009) e de esteróis fecais (MARTINS *et al.*, 2010), porém a falta de estudos mais abrangentes, envolvendo a distribuição e concentração dos compostos orgânicos nos sedimentos do ambiente de transição entre estuário e plataforma rasa paranaense, e a integração destes resultados com outros estudos, enfocando o entorno da cidade de Paranaguá justifica a necessidade e importância da realização deste trabalho.

A elucidação dos processos naturais e antrópicos que determinam a produção, transporte e acúmulo de matéria orgânica em sistemas aquáticos é fundamental para a compreensão dos ciclos biogeoquímicos globais, mas ao mesmo tempo representa um dos grandes desafios da geoquímica orgânica em decorrência da multiplicidade dos fatores envolvidos (CARREIRA *et al.*, 2009).

Assim, o mapeamento geoquímico da área de estudo consistirá em mais uma iniciativa visando o conhecimento ambiental da região, o que pode auxiliar na tomada de ações preventivas relacionadas ao controle das atividades antrópicas e da introdução de compostos prejudiciais ao ecossistema e à saúde humana, auxiliando no entendimento das mudanças ambientais locais e na caracterização de processos antrópicos e oceanográficos na região da desembocadura do CEP.

Este trabalho é parte do projeto “Infraestrutura analítica para estudos de mudanças ambientais na costa paranaense, utilizando marcadores orgânicos geoquímicos como indicadores de processos naturais e antrópicos” (CNPq/nº 564316/2008-3) que pretende determinar a concentração de diferentes marcadores orgânicos geoquímicos em sedimentos do litoral paranaense associando os resultados com possíveis fontes biogênicas (marinha e/ou terrestre) e antrópicas (material fecal e/ou petrogênico) da matéria orgânica.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

A maior parte dos sedimentos de um sistema estuarino provém da bacia de drenagem, da plataforma continental, da erosão das margens, do fundo do estuário, da atividade biológica ou ainda de aportes antrópicos. A granulometria e a matéria orgânica associadas ao sedimento estão ligadas a estas fontes. Os processos ligados ao aporte fluvial, à ação de marés e a componentes meteorológicos também afetam a dinâmica dos processos sedimentares (BONETTI-FILHO, 1996).

Por serem hidrofóbicos, os compostos químicos tendem a ficar adsorvidos no material particulado depositando-se no sedimento superficial acumulando-se em níveis mais elevados que os observados na coluna d'água adjacente, sujeitos a processos químicos, físicos e biológicos (LAW *et al.*, 1994; KOWALSKA *et al.*, 1994; KUBICKI *et al.*, 1999). Contudo, o sedimento é também um importante componente dos ecossistemas aquáticos servindo de substrato para uma grande variedade de organismos de importância trófica e econômica (ADAMS *et al.*, 1992).

É neste compartimento que os compostos irão se depositar e permanecer constituindo-se como importante receptor de contaminantes e, por isso é escolhido como a matriz a ser analisada em estudos de avaliação da poluição orgânica (HOSTETTLER *et al.*, 1999).

Por sua capacidade de acumular compostos químicos ao longo do tempo e pela sua importância ecológica, os sedimentos têm sido utilizados como indicadores da saúde dos ecossistemas aquáticos, podendo ser empregados em estudos de avaliação da origem da matéria orgânica em ambientes costeiros visando a identificação e o controle do aporte de substâncias degradadoras no ambiente marinho (MARTINS, 2005).

2.1 MARCADORES ORGÂNICOS GEOQUÍMICOS

Moléculas orgânicas são sintetizadas por organismos marinhos, por plantas superiores terrestres e pelo homem, podendo atingir os oceanos através de diferentes rotas (rios, *run off* continental, deposição atmosférica, acidentes com petroleiros, etc.), sendo transportadas por correntes e forçantes oceanográficas e preservadas nos sedimentos marinhos (LOURENÇO, 2003).

Uma das formas de avaliação da origem e das fontes destas moléculas orgânicas é a utilização dos marcadores orgânicos geoquímicos, substâncias utilizadas como indicadores de eventos e processos ocorrentes na natureza, que se caracterizam pela natureza específica, resistência aos processos de degradação e estabilidade química. Por sofrer pouca ou nenhuma alteração em uma determinada escala de tempo, podem permanecer no ambiente por longos períodos sem sofrer transformações, mantendo o registro de suas origens (COLOMBO *et al.*, 1989; EGANHOUSE, 1997; PETERS *et al.*, 2005).

A determinação das concentrações destes marcadores possibilita o levantamento de dados sobre qualidade ambiental bem como auxilia no entendimento de processos biogeoquímicos, cujo conhecimento é de grande importância econômica e biológica.

Assim, com a finalidade de contribuir com informações relacionadas à geoquímica orgânica da região de estudo, foram analisadas as seguintes classes de marcadores orgânicos geoquímicos em amostras de sedimentos superficiais: (i) esteróis fecais e biogênicos (traçadores de poluição por esgotos e da origem marinha ou terrígena da matéria orgânica sedimentar), e (ii) hidrocarbonetos (indicativos de introdução de petróleo e derivados, de processos de combustão de biomassa vegetal ou de combustíveis fósseis e da matéria orgânica de origem biogênica).

2.1.1 Esteróides

Constituintes ubíquos de todos os seres vivos, os esteróides são compostos tetracíclicos derivados do esqualeno, com um esqueleto carbônico básico cujas moléculas podem conter de 17 a 30 átomos de carbono e grupos metílicos nos carbonos 10 e 13 (MORRISON *et al.*, 1995; SCHULZ *et al.*, 2006) (Figura 1).

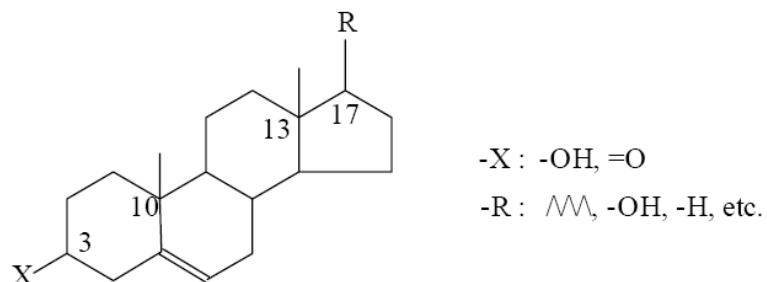


FIGURA 1: Estrutura básica dos esteróides (MARTINS, 2005).

Os compostos que apresentam um grupo hidroxila ligado na posição 3 são chamados esteróis e podem ser subdivididos em (i) estenóis: ou seja, esteróis insaturados (C_5 ou C_7) cujos nomes dos compostos são formados pelo sufixo - erol (por exemplo, o colesterol - $27\Delta^5$); e, (ii) estanóis, que apresentam anéis totalmente saturados sendo produtos da redução de estenóis (por exemplo, colestanol - $27\Delta^0$). Aos esteróides, incluem-se as estanonas, ou seja, compostos com grupo cetona no carbono 3 (por exemplo, coprostanona e colestanonona) (MOSS, 1989; BRAUN, 2006).

São compostos químicos hidrofóbicos, cuja origem pode ser natural ou antrópica, utilizados como traçadores de origem da matéria orgânica sedimentar, na distinção entre contribuições marinhas ou terrestres e como indicadores de poluição fecal no qual o homem é sua principal fonte (VOLKMAN, 1986; SALIOT *et al.*, 1991; READMAN *et al.*, 2005).

Associam-se ao material particulado devido ao caráter lipofílico e apresentam resistência à degradação anaeróbica acumulando-se nos resíduos sólidos e, por conseguinte, nos sedimentos. Todas essas características contribuem para permanência dos esteróides neste compartimento por longos períodos viabilizando sua determinação (NGUYEN *et al.*, 1995; HUDSON *et al.*, 2001; AZEVEDO, 2003). A Figura 2 apresenta os esteróides utilizados neste trabalho.

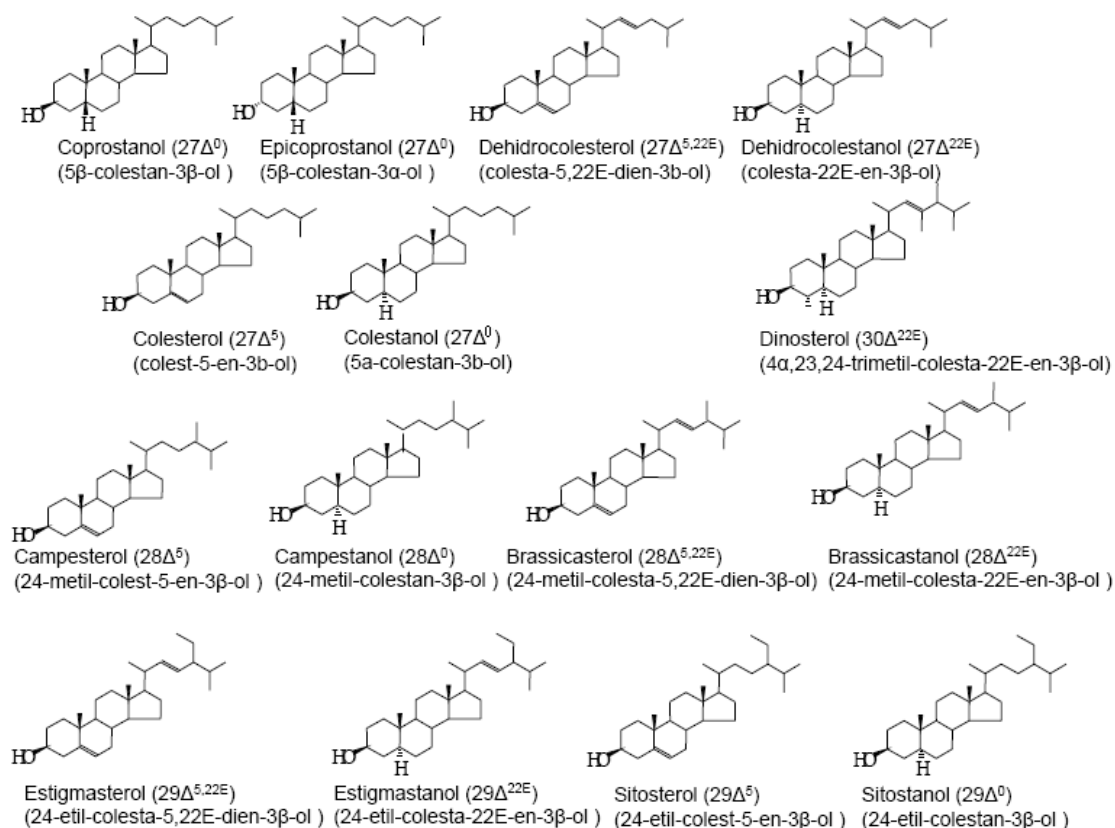


FIGURA 2: Estrutura dos esteróis, nomenclatura oficial e usual com abreviações $a\Delta^{b,c}$ no qual "a" é o número de carbonos e "b", "c" a(s) posição(ões) da(s) ligação(ões) dupla(s). Fonte: O autor 2010, adaptado de CESCHIM, 2010.

Organismos zooplanctônicos, fitoplanctônicos (microalgas, bactérias, dinoflagelados e diatomáceas) e plantas superiores são os responsáveis pela introdução natural de esteróis no ambiente (HUDSON *et al.*, 2001; MADUREIRA, 2002).

Na composição do plâncton são observados os esteróis C_{27} e C_{28} como os mais abundantes. Fezes de fito e zooplâncton são dominadas por esteróis C_{27} , enquanto que o zooplâncton propriamente dito contém esteróis C_{28} , particularmente o colesterol. O dinosterol é sintetizado apenas por dinoflagelados, enquanto brassicasterol é associado à *blooms* de diatomáceas (VOLKMAN, 1986; VOLKMAN *et al.*, 1998).

O campesterol, o sitosterol e o estigmasterol são os principais constituintes de plantas superiores, porém, também ocorrem em organismos marinhos como as cianobactérias. A tabela abaixo resume as principais fontes e origens dos esteróis biogênicos para os sedimentos marinhos (Tabela 1).

TABELA 1: FONTES E ORIGENS DE ESTERÓIS DE ORIGEM BIOGÊNICA UTILIZADOS NESTE TRABALHO.

NOME USUAL	FONTE (S)	ORIGEM	REFERÊNCIA (S)
Colesterol ($27\Delta^5$)	Zoo, fitoplâncton e organismos da fauna marinha	Marinha	MUDGE <i>et al.</i> , 1999a; VOLKMAN, 2005
Brassicasterol ($28\Delta^{5,22E}$)	<i>Blooms</i> de diatomáceas, primnesiófitas e dinoflagelados	Marinha	VOLKMAN, 1986; MUDGE <i>et al.</i> , 1999a
Dehidrocolesterol ($27\Delta^{5,22E}$)	Fitoplâncton	Marinha	MUDGE <i>et al.</i> , 1999a
Campesterol ($28\Delta^5$)	Plantas superiores, clorófitas e primnesiófitas	Terrestre/marinha	VOLKMAN, 1986; LAUREILLARD <i>et al.</i> , 1993
Estigmasterol ($29\Delta^{5,22E}$)	Plantas superiores (podem ser encontrados em primnesiófitas e diatomáceas)	Terrestre/marinha	VOLKMAN, 1986; LAUREILLARD <i>et al.</i> , 1993
Sitosterol ($29\Delta^5$)	Plantas superiores e microalgas (primnesiófitas e cianobactérias)	Terrestre/marinha	VOLKMAN, 1986; MUDGE <i>et al.</i> , 1999a
Dinosterol ($30\Delta^{22E}$)	Dinoflagelados	Marinha	VOLKMAN, 1986

Juntamente com a introdução de esteróis insaturados chamados parentais, listados na tabela 1, ocorre uma pequena contribuição de moléculas não insaturadas (colestanol, brassicastanol, dehidrocolestanol, campestanol, estigmastanol e sitostanol), de modo que são encontrados nos sedimentos alguns esteróis em pares, ou seja, o esterol parental e o isômero não insaturado (VOLKMAN, 2005).

Os esteróis saturados podem ser formados nos sedimentos marinhos como resultado da redução bacteriana de outros esteróis saturados, ou ainda, pela hidrogenação bacteriana de moléculas parentais, sendo que a taxa destas reações aumenta com a diminuição do potencial redox do ambiente (WAKEHAM *et al.*, 2006). Assim, esses compostos podem ser utilizados para caracterizar processos de preservação e degradação da matéria orgânica sedimentar (GAGOSIAN *et al.*, 1980; JENG *et al.*, 2001).

Com exceção do colestanol, que é biossintetizado por organismos planctônicos, os demais isômeros não insaturados podem aparecer no material particulado provenientes das mesmas fontes dos seus isômeros insaturados (MUDGE *et al.*, 1999a).

Além disso, segundo GRIMALTI *et al.* (1990) o colestanol pode ser encontrado em sedimentos contaminados por esgoto, no qual é produto da transformação diagenética do coprostanol ($5\beta \rightarrow 5\alpha$).

O coprostanol é um esterol fecal formado por redução bacteriana do colesterol no intestino de animais homeotermos cuja presença em sedimentos de regiões costeiras está associada às fezes de vertebrados superiores, em particular, o homem, sendo citado como indicador químico de poluição fecal (GRIMALTI *et al.*, 1990; REDMAN *et al.*, 2005).

O epicoprostanol também é um esterol fecal, mas não está presente em concentrações significativas nas fezes humanas (SHERWIN *et al.*, 1993). Entretanto, sua ocorrência está relacionada a processos de digestão aeróbica de lodos de estações de tratamento de esgotos (LE BLANC *et al.*, 1992; MUDGE *et al.*, 1999a,b).

A estanona coprostanona também é encontrada em fezes humanas sendo produzida em quantidade inferior ao coprostanol por ser um produto intermediário da conversão do colesterol em coprostanol que é o principal produto de excreção (VENKATESAN *et al.*, 1989; GRIMALTI *et al.*, 1990).

Portanto, os esteróides podem ser utilizados como traçadores de contaminação por esgotos e distinção entre a origem terrestre e/ou marinha da matéria orgânica de acordo com a presença ou ausência de compostos específicos, encontrados no ambiente e razões específicas entre determinados compostos.

2.1.2 Hidrocarbonetos

São compostos orgânicos abundantes nos ecossistemas costeiros e estão amplamente distribuídos no ambiente marinho. Estima-se que o aporte de hidrocarbonetos para o ambiente aquático seja entre 2,5 e 6,4 milhões de toneladas por ano (CLARK, 2001). Podem ser de origem vegetal e animal, estando presentes na composição de organismos terrestres e marinhos, do petróleo e derivados.

As fontes antrópicas para o ambiente marinho são os aportes pirolíticos (queima de combustíveis fósseis, carvão mineral e madeira, incêndios florestais e vulcões); petrogênicos (operação de carga e descarga de petroleiros; atividades portuárias; acidentes com navios petroleiros e derrames acidentais de petróleo; extração, produção, transporte, estocagem e refino de petróleo e infiltrações naturais através de fendas dos fundos oceânicos). A biossíntese e a diagênese (transformações naturais da matéria orgânica através de reações de descarboxilação e aromatização) são os processos responsáveis pelos aportes de hidrocarbonetos biogênicos (UNEP 1991; VOLKMAN *et al.*, 1992; CLARK, 2001).

O despejo de esgotos domésticos e industriais também constitui fonte de hidrocarbonetos para o ambiente. Os efluentes urbanos apresentam resíduos provenientes de processos de queima da matéria orgânica, dejetos alimentares, de incineradores municipais, óleos e graxas, descartados juntamente com material fecal diretamente nos corpos d'água (VOLKMAN *et al.*, 1992; YUNKER *et al.*, 2002a).

A maior contribuição para o ambiente marinho refere-se à deposição atmosférica do material particulado proveniente de pirólise (58% do total) e à introdução crônica (22%) devido à drenagem urbana e despejo de efluentes industriais e domésticos nos rios ou diretamente nos estuários (CLARK, 2001).

Devido ao caráter hidrofóbico, os hidrocarbonetos adsorvem ao material particulado presente na água, precipitando e acumulando nos sedimentos superficiais. Uma fração desses compostos é removida ou degradada por processos químicos, físicos e biológicos (como evaporação, foto-oxidação, dissolução, solubilização e bioacumulação), enquanto que outra permanece nos sedimentos devido à estabilidade química (VOLKMAN *et al.*, 1992). Isso lhes confere um grande potencial como indicadores dos níveis e origens do material oriundo de fontes naturais e antrópicas no ambiente (FIGUEIREDO, 1999; HOSTETTLER *et al.*, 1999; ZAGHDEN *et al.*, 2005).

As classes de hidrocarbonetos empregadas neste estudo são apresentadas a seguir.

2.1.2.1 n-alcanos

São hidrocarbonetos alifáticos saturados e de cadeia aberta sem ramificações, podendo ser sintetizados tanto por organismos terrestres, como plantas superiores, e organismos marinhos, como o fitoplâncton e o zooplâncton (NISHIGIMA *et al.*, 2001) (Figura 3). Estes organismos sintetizam um número limitado de compostos dentro de uma faixa estreita de ponto de ebulição sendo que nos organismos terrestres e marinhos predomina a síntese de n-alcanos com número ímpar de carbono na molécula (VOLKMAN *et al.*, 1980; VOLKMAN *et al.*, 1992).

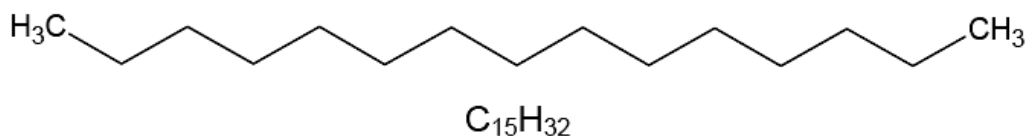


FIGURA 3: Estrutura básica de um n-alceno (LORENÇO, 2003).

No fito e zooplâncton marinho e nas algas bentônicas, os n-alcanos mais abundantes são os que contêm entre 15 e 21 átomos de carbono (alcanos homólogos de cadeia curta) com predominância do n-C₁₇ (BLUMER *et al.*, 1971; VOLKMAN *et al.*, 1992). No entanto, segundo VOLKMAN *et al.* (1992), algumas espécies de bactérias e de zooplâncton podem produzir n-alcanos de cadeia longa, sem predomínio ímpar ou par do número de carbonos.

Os aportes naturais de origem terrestre são constituídos, em sua maioria, por n-alcanos derivados de ceras cuticulares de plantas vasculares. São compostos de cadeia longa que contêm entre 23 e 35 átomos de carbono com predominância dos n-alcanos n-C₂₇, n-C₂₉ e n-C₃₁, conforme constituição da vegetação local (EGLINTON *et al.*, 1967; PHILP, 1985; YUNKER *et al.*, 2002a).

A tabela 2 apresenta uma síntese da distribuição dos n-alcanos nos principais organismos que contribuem para adição destes compostos no ambiente marinho (PHILP, 1985).

TABELA 2: DISTRIBUIÇÃO DOS N-ALCANOS EM ALGAS, BACTÉRIAS E PLANTAS TERRESTRES (PHILP, 1985).

Organismo	Ambiente	Carbono dominante	Faixa de carbonos
Bactérias fotossintéticas	Aquático (pelágico)	C ₁₇ , C ₂₆	14-29
Bactérias não fotossintéticas	Aquático (bêntico)	C ₁₇ -C ₂₀ , C ₁₇ e C ₂₅	15-28, 15-29
Fungos	-	C ₂₉	25-29
Cianobactérias	Aquático (pelágico)	C ₁₇	14-19
Algas	Aquático (pelágico)	C ₁₇	15-21
Algas pardas	Aquático (bêntico)	C ₁₅	13-26
Algas vermelhas	Aquático (bêntico)	C ₁₇	15-24
Zooplâncton	Aquático (pelágico)	C ₁₈ e C ₂₄	18-34 ou 20-28
Plantas superiores	Terrestre	C ₂₇ , C ₂₉ ou C ₃₁	15-37

Os hidrocarbonetos do petróleo têm as mais variadas composições, sendo as fontes, o petróleo bruto ou os seus produtos derivados como combustíveis, óleos lubrificantes, parafinas, entre outros. Os diferentes tipos de petróleo, formados sob distintas condições físico-químicas, apresentam em sua constituição uma vasta diversidade de n-alcenos variando de 1 a 40 átomos de carbono, com ausência de dominância par ou ímpar no número de carbonos nas cadeias moleculares (BOULOUBASSI *et al.*, 1993; READMAN *et al.*, 2002; LOURENÇO, 2003).

2.1.2.2 Alcanos isoprenóides

São hidrocarbonetos de cadeia ramificada com estrutura molecular comum derivada do isopreno, um alceno ramificado com cinco átomos de carbono que constitui a maioria das cadeias carbônicas da natureza (MORRISON *et al.*, 1995; FIGUEIREDO, 1999; MARTINS, 2001).

Os isoprenóides pristano (2,6,10,14-tetrametil-pentadecano) e fitano (2,6,10,14-tetrametil-hexadecano) têm sido frequentemente utilizados em estudos cujo objetivo seja avaliar a origem de hidrocarbonetos no ambiente marinho pois, eles são encontrados no petróleo e em organismos marinhos (MARTINS, 2005).

São produtos, principalmente, da degradação do fitol ($C_{20}H_{40}O$), um álcool abundante na natureza e constituinte da clorofila-a. A formação de um ou outro isoprenóide está associada a condições oxidantes (pristano) ou redutoras (fitano), sendo o pristano encontrado em concentrações superiores ao fitano no ambiente marinho (CRIPPS, 1989). O fitoplâncton, zooplâncton e bactérias, contêm esses compostos e privilegiam a formação de pristano (VOLKMAN *et al.*, 1992).

Embora pristano e fitano sejam os isoprenóides que se destacam na composição do petróleo bruto, não há predominância de um ou outro já que as concentrações são proporcionais (STEINHAEUHER *et al.*, 1992).

2.1.2.3 Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos

Os HPAs são compostos químicos que apresentam em sua estrutura pelo menos dois anéis aromáticos, sendo o naftaleno ($C_{10}H_8$) o composto mais simples deles. Os anéis podem apresentar ramificações de cadeias alifáticas (alquil HPAs) como os derivados metílicos do naftaleno e do fenantreno (MANAHAN, 2001). A Figura 4 resume os principais HPAs reportados em estudos ambientais, destacando os 16 prioritários (não-substituídos) segundo a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (*Environmental Protection Agency – USEPA*).

São compostos lipossolúveis, carcinogênicos, mutagênicos e tendem a se acumular nos sedimentos e biota, e adsorver ao material orgânico particulado. A formação de complexos entre os HPAs e a matéria orgânica dissolvida aumenta com a massa molecular e a lipofilicidade, diminuindo com o aumento da salinidade (NEFF, 1985; WANG *et al.*, 2001; NEFF, 2002). Essas características permitem que os compostos se acumulem nos sedimentos o que pode se constituir em ameaça tanto para os organismos marinhos quanto para a saúde do homem já que os HPAs bioacumulam (KE *et al.*, 2005).

A origem desses compostos é primariamente associada às fontes antrópicas, especialmente de combustíveis fósseis e seus derivados por processos de combustão parcial e pirólise (contribuições pirolíticas), de derrames acidentais de petróleo (contribuições petrogênicas) e de descarte de efluentes domésticos e industriais (COLOMBO *et al.*, 1989; LAW *et al.*, 1994; YUNKER *et al.*, 2002a).

Podem ser divididos em dois grupos principais de acordo com suas propriedades físicas (altos pontos de fusão e ebulição, baixa pressão de vapor e solubilidade extremamente baixa em água), químicas e biológicas, sendo que tais características variam mais ou menos de acordo com a quantidade de anéis.

Os HPAs de menor massa molecular apresentam de 2 a 3 ciclos aromáticos em sua estrutura, têm alta toxicidade aguda, sendo comum a presença de homólogos alquilados. São encontrados no petróleo e derivados em maiores quantidades do que os HPAs com mais de 3 anéis, podendo ser associados à introdução de combustíveis fósseis (WANG *et al.*, 1999; YUNKER *et al.*, 2002b).

Os HPAs com maior massa molecular apresentam de 4 a 6 anéis, têm baixa toxicidade aguda, porém são carcinogênicos, baixo grau de alquilação, se comparados aos HPAs de menor massa, e estão associados com a queima de combustíveis fósseis (gasolina, querosene e diesel), óleo bruto e processos de combustão envolvendo biomassa vegetal e carvão, quando há evidências destes eventos (NEFF, 1979; YUNKER *et al.*, 2002b). São mais resistentes à biodegradação do que os HPAs petrogênicos (com 2 - 3 anéis não-metilados) devido à forte interação entre estes compostos e o material particulado consolidado, o que funciona como uma proteção ao ataque microbiano (BOULLOUBASSI *et al.*, 1993).

Nas emissões resultantes da queima de combustíveis fósseis, pode haver uma contribuição importante de HPAs (2 - 3 anéis) não-substituídos, como naftaleno, fenantreno, acenafteno e antraceno bem como dos alquil-fenantrenos. A queima de carvão e biomassa vegetal (troncos, galhos e vegetação rasteira) é também fonte de alquil-HPAs para o ambiente (YUNKER *et al.*, 2003).

O perileno e o reteno são os principais compostos associados a fontes naturais e a processos de diagênese de precursores (matéria orgânica derivada de diatomáceas e plantas vasculares), sendo formado em sedimentos anóxicos (SILLIMAN *et al.*, 1998). Está associado também a atividades antrópicas como produção de coque, resíduo de incineradores municipais, combustão de petróleo e derivados e de carvão de alcatrão (PEREIRA *et al.*, 1999).

3 ÁREA DE ESTUDO

O Complexo Estuarino de Paranaguá ($25^{\circ}30'S$; $48^{\circ}25'W$) é um dos maiores estuários do Brasil, possui uma área de aproximadamente 612 km² e apresenta uma grande diversidade de ambientes, incluindo planícies de maré, baixios, ilhas, costões rochosos, marismas, rios de maré (gamboas) e manguezais (LANA *et al.*, 2001). Pode ser dividido em dois eixos principais: (i) eixo norte-sul, formado pelas baías de Pinheiros e Laranjeiras, e (ii) eixo leste-oeste, formado pelas baías de Antonina e Paranaguá (Figura 5).

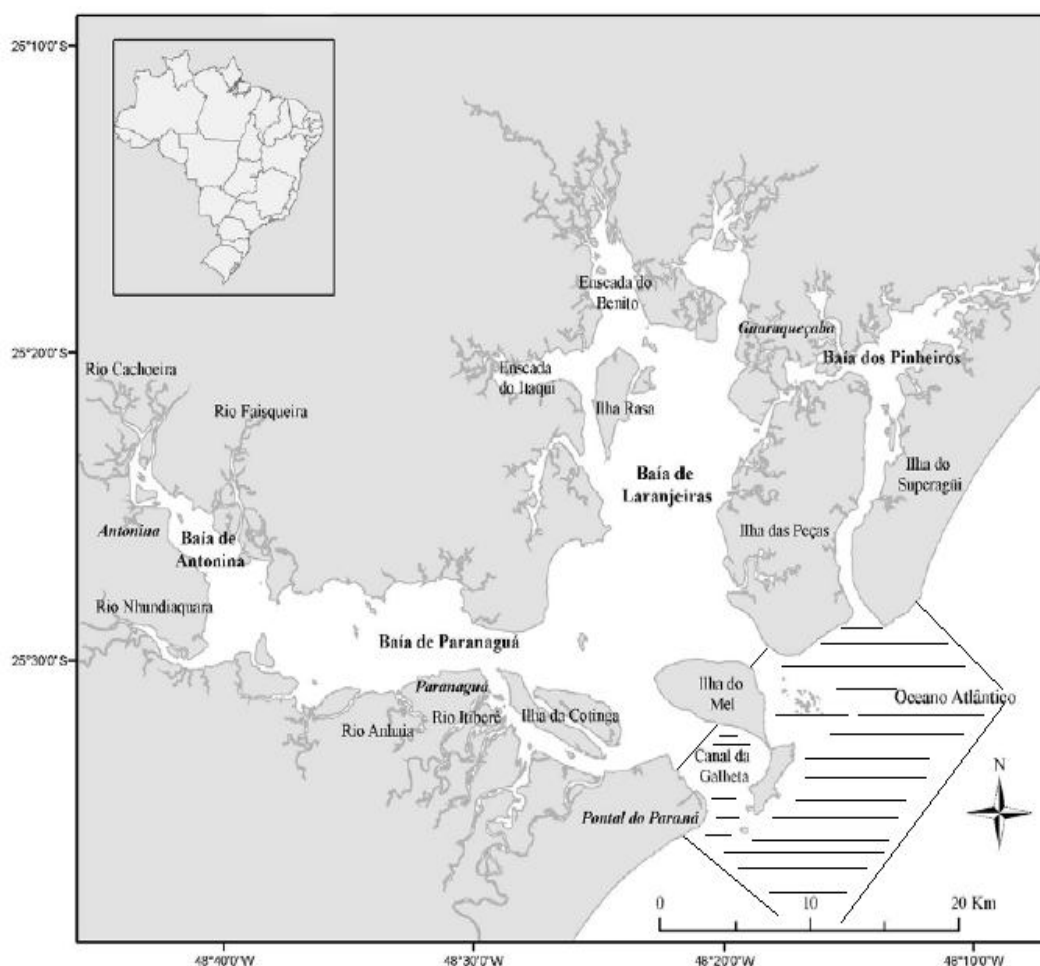


FIGURA 5: Área de estudo hachurada onde os pontos de coleta foram distribuídos. Fonte: O autor 2010, adaptado de IGNÁCIO, 2007.

A baía de Paranaguá recebe aporte de material terrígeno dos rios Cachoeira, Faisqueira, Nhundiaquara e Guaraguaçu, além do Itiberê e o Anhaia, que margeiam a cidade de Paranaguá. Na baía de Laranjeiras, localiza-se a enseada do Itaqui, onde desembocam os rios Guaraqueçaba, Serra Negra, Açungui, Tagaçaba e Morato (LANA *et al.*, 2001).

No eixo norte-sul do CEP encontra-se a região de Guaraqueçaba, com extensos manguezais e pouca ação antrópica, onde foram implantadas várias Unidades de Conservação estaduais e federais, destacando-se: Área de Proteção Ambiental Federal de Guaraqueçaba, Parque Nacional do Superagüí, Área de Proteção Ambiental da Serra do Mar e Parque Estadual da Ilha do Mel (IAP, 2010).

As baías de Antonina e de Paranaguá, no eixo leste-oeste, destacam-se pela maior urbanização, atividades portuárias, extrativistas e industriais que ocorrem em suas margens. Elas abrigam o porto de Paranaguá, que está entre os mais importantes do país, o porto de Antonina e o terminal Portuário da Ponta do Félix. Essa grande concentração de terminais portuários e o intenso tráfego de navios de grande porte são prováveis fontes de resíduos (lixo, óleo e derivados, etc.) para o sistema. Além da atividade portuária, a cidade de Paranaguá, que é a mais importante da região, com aproximadamente 140.000 habitantes (IBGE, 2009), abriga indústrias e desenvolve atividades turísticas e pesqueiras, sendo um importante pólo econômico para o Paraná. Do volume das mercadorias exportadas pelo porto, 27% correspondem a materiais perigosos, associados às atividades das empresas: Fospar – Fertilizantes Fosfatados, Petrobrás – terminal de inflamáveis, Catallini e União – óleos vegetais e produtos químicos (ENGEMIN, 2004).

O clima regional é subtropical mesotérmico úmido com alta taxa pluvial durante o verão e moderada no inverno. A temperatura média do ar é de aproximadamente 21°C e o período chuvoso abrange os meses de outubro a março, o que corresponde à primavera e ao verão. O regime de marés é semi-diurno com variações diurnas (LANA *et al.*, 2001). Na desembocadura da baía de Paranaguá, as médias da maré de quadratura e sizígia são, respectivamente, de 1,3 a 1,7 m e na baía de Antonina, de 2,0 a 2,7 m (MARTINS, 2002).

A região é influenciada por ventos provenientes dos quadrantes leste e sudeste, com velocidade média de 4,0 m.s⁻¹.

A distribuição da matéria orgânica dos sedimentos superficiais no Complexo Estuarino de Paranaguá está condicionada à circulação local, sendo que as áreas mais profundas (canais) apresentam, em geral, baixas concentrações de matéria orgânica. Nos setores mais intensos, a matéria orgânica acompanha a distribuição dos sedimentos finos, predominando argila (SEYFFERT, 2008).

A circulação é regida basicamente por três fatores: a descarga de água doce, as correntes de maré e a tensão do vento. O principal mecanismo de fornecimento de energia para o sistema são as correntes de maré com influência sazonal do aporte fluvial (KNOPPERS *et al.*, 1987; MARONE *et al.*, 1994). O tempo de renovação da água doce (tempo de fluxo ou descarga) é de 3 a 10 dias, com média de 3,5 dias (MARONE *et al.*, 1995), sendo favorecida pelo regime de micromaré e pela baixa profundidade do sistema.

A composição dos sedimentos do fundo da baía de Paranaguá é basicamente uma mistura de material detrítico terrígeno com material biogênico, produzido pelas associações vegetais (manguezais, marismas, etc.) que ocorrem nas margens e setores internos das gamboas da baía. Os teores de carbonato biodetrítico nos sedimentos de fundo são, de modo geral, baixos (NOERNBERG *et al.*, 2008).

BIGARELLA *et al.* (1978) dividiu em três categorias fundamentais a composição do material de fundo do Complexo Estuarino de Paranaguá. Na primeira encontra-se o material procedente direto da planície costeira, constituído principalmente por areia fina. A segunda engloba o material de origem flúvio-continental, composta por cascalho, areia, silte e argila. Na terceira categoria encontram-se o material biogênico proveniente do interior do sistema estuarino, como frações de matéria orgânica e de carbonatos.

Este complexo estuarino apresenta duas conexões com o oceano Atlântico denominadas desembocadura norte e sul caracterizadas pela presença de deltas de maré formados na plataforma continental rasa (com profundidades < 20 metros).

Segundo LAMOUR (2007), na região de estudo predominam areias finas à médias na desembocadura sul, e areias finas à grossas na norte, de moderadamente a bem selecionados na sul e moderadamente à pobremente selecionados na norte. Os sedimentos finos, provenientes da cabeceira do complexo estuarino, ficam retidos na Zona de Máxima Turbidez (ZMT) e um grande montante de sedimentos chega à área de desembocadura no sistema costeiro.

BRANDINI *et al.* (1996) e REZENDE *et al.* (1997) mostraram que a comunidade marinha planctônica da região da baía de Paranaguá e plataforma continental rasa é formada por associação costeira, composta por espécies de diatomáceas (*Skeletonema costatum*, *Chaetoceros* sp, *Diploneis* sp, etc.), cianobactérias (*Trichodesmium*), algas (*Bostrychia*, *Caloglossa* e *Catenella*) e copépodes (*Acartia tonsa*, *O. oswaldocruzi*, *A. lilljeborgi*, etc.).

O investimento na obtenção de dados relacionados à desembocadura norte é menor que na desembocadura sul, via atual de navegação em direção aos portos localizados na porção interna da baía e que concentra a maior parte das informações relacionadas à área de estudo (LAMOUR, 2007).

A desembocadura norte é composta por dois canais denominados norte, localizado a norte da ilha das Palmas, e sueste, localizado a sul da mesma ilha. A desembocadura sul apresenta um canal denominado Galheta, constantemente dragado desde 1972 e, atualmente, via de acesso aos portos de Paranaguá e Antonina. Estas obras modificaram a dinâmica costeira local amplificando a interrupção da transferência de sedimentos da porção sul para a porção norte do litoral (deriva litorânea), criando uma armadilha de sedimentos (ANGULO, 1999; LAMOUR, 2007).

Devido às características morfológicas, na desembocadura sul os processos sedimentares são regidos pelas correntes de maré, enquanto que na norte, as ondas e a deriva longitudinal são os fatores dominantes.

Na desembocadura do CEP ocorrem feições deposicionais arenosas, submersas e semi-submersas, chamadas genericamente de baixios, e interpretadas como deltas de maré e feições assemelhadas (ANGULO, 1999). Essa região é constantemente influenciada por ondas e correntes que retrabalham o sedimento e, conseqüentemente, todo material a ele agregado (matéria orgânica e poluentes).

Este material advindo do interior da baía é, em tese, transportado em direção à plataforma onde pode se depositar e tornar-se disponível à biota, atingindo assim, áreas distantes das fontes de poluição.

Dada a grande extensão do CEP, este trabalho tem como foco a região da desembocadura da baía de Paranaguá, por ser uma área adjacente intimamente relacionada a este ecossistema de grande importância ecológica, que é afetado por processos de industrialização e urbanização responsáveis pela introdução de substâncias neste ambiente costeiro.

4 OBJETIVOS

O presente estudo tem como objetivo principal avaliar a concentração dos marcadores orgânicos geoquímicos através da análise dos sedimentos superficiais da desembocadura da baía de Paranaguá, associando os resultados com possíveis fontes biogênicas (marinha e/ou terrestre) e antrópicas (material fecal, pirolítico e/ou petrogênico) da matéria orgânica, auxiliando no entendimento das mudanças ambientais ocorridas em curta escala de tempo e na caracterização de processos antrópicos e oceanográficos atuantes nesta região.

5 AMOSTRAGEM E MÉTODO ANALÍTICO

5.1 COLETA E TRATAMENTO PRÉVIO DAS AMOSTRAS

Foram coletadas amostras de sedimentos em 20 pontos localizados na região da desembocadura do CEP, em duas campanhas realizadas em janeiro de 2010 (Figura 6).

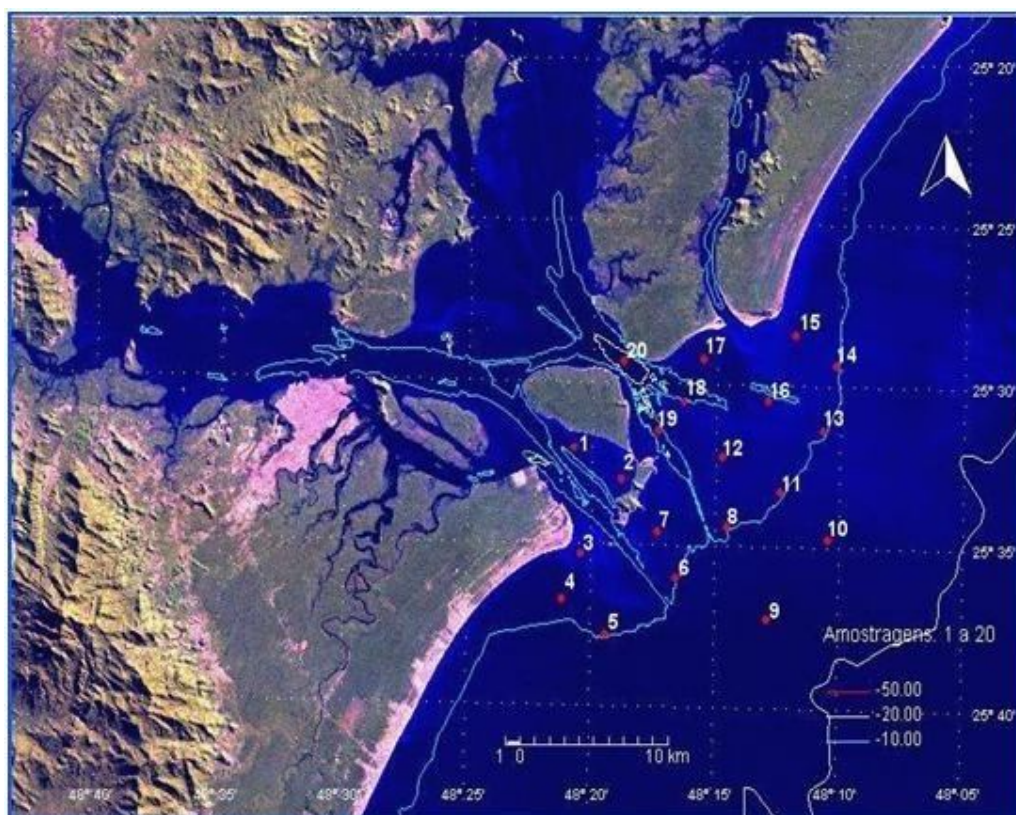


FIGURA 6: Mapa da área de estudo mostrando os pontos de coleta. Fonte: Laboratório de Física Marinha - CEM/UFPR (2010) e LOGeo – CEM/UFPR (2010).

Em campo, as coordenadas dos pontos foram determinadas utilizando-se um GPS (Tabela 3). As amostras de sedimento superficial (0 – 3 cm) foram coletadas com auxílio de um pegador de fundo de inox do tipo *Petite ponar*, de 0,04 m² de área amostral.

TABELA 3: IDENTIFICAÇÃO E LOCALIZAÇÃO DAS AMOSTRAS.

PONTOS	LONGITUDE	LATITUDE
1	48,343°	25,533°
2	48,316°	25,550°
3	48,340°	25,590°
4	48,355°	25,599°
5	48,331°	25,631°
6	48,277°	25,606°
7	48,291°	25,585°
8	48,244°	25,576°
9	48,239°	25,636°
10	48,205°	25,595°
11	48,208°	25,562°
12	48,241°	25,545°
13	48,178°	25,527°
14	48,169°	25,500°
15	48,194°	25,471°
16	48,213°	25,515°
17	48,254°	25,487°
18	48,267°	25,511°
19	48,289°	25,529°
20	48,334°	25,487°

Após a amostragem, os sedimentos destinados às análises dos marcadores orgânicos geoquímicos foram acondicionados em bandejas de alumínio, previamente calcinadas em mufla a 400 °C por 4 horas. Para inibir a atividade biológica, foto-oxidação ou evaporação dos compostos presentes nas amostras, os sedimentos permaneceram congelados em freezer a -20°C até o início do tratamento prévio, que consiste na secagem em estufa a 40°C por 3 dias para eliminação de água. Após este período, os sedimentos foram desagregados e macerados em almofariz e pistilo de porcelana, acondicionados em frascos de vidro previamente limpos e calcinados e então, destinados à análise laboratorial.

5.2 PROCEDIMENTO LABORATORIAL

O método analítico envolvendo os marcadores orgânicos consiste no tratamento prévio do sedimento, citado anteriormente, e nas etapas de extração, fracionamento, *clean-up* e injeção dos extratos em cromatógrafos a gás com detector de ionização de chama (GC-FID) e acoplado a um espectrômetro de massa (GC-MS) (Figura 7).

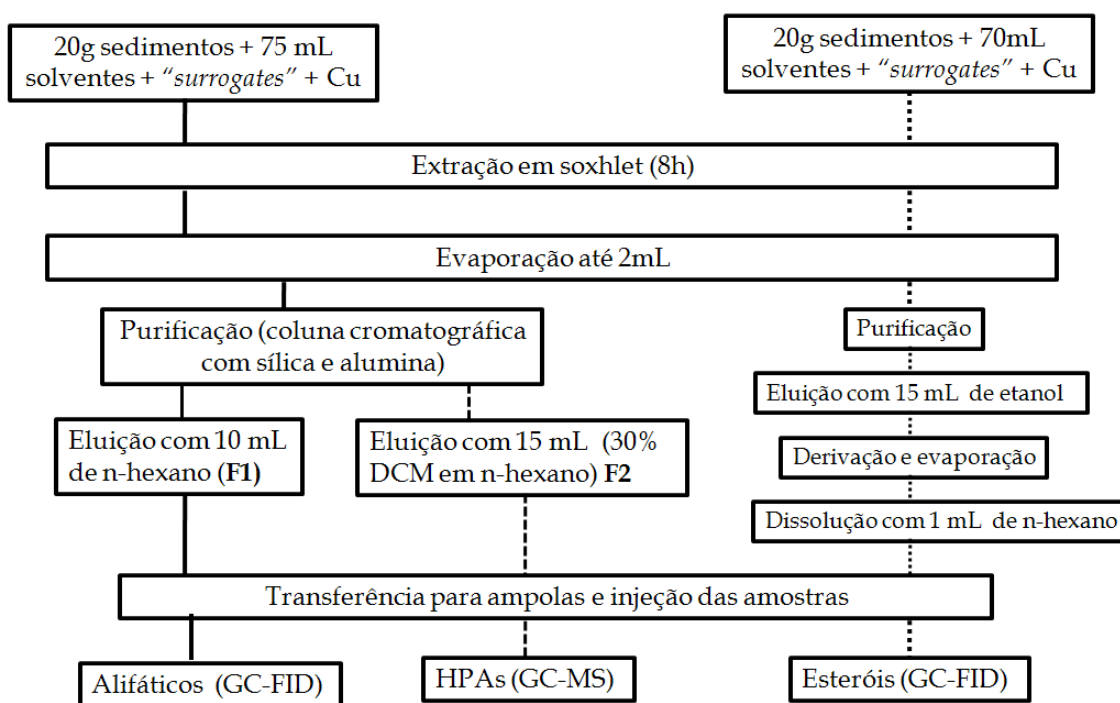


FIGURA 7: Esquema do método analítico utilizado no procedimento laboratorial para obtenção dos compostos orgânicos geoquímicos. Fonte: O autor, 2009.

5.2.1 Análise de hidrocarbonetos

O método utilizado para obtenção dos compostos pertencentes a esta classe está descrito em MARTINS (2005) adaptado de UNEP (1991).

Aproximadamente 20,00 gramas de sedimento seco foram extraídos em Soxhlet com 75 mL de uma mistura 50% em volume de n-hexano e DCM por oito horas.

A cada frasco de extração foi adicionado cobre (para eliminação de enxofre inorgânico) e uma solução de padrões *surrogates* (eicoseno - $50 \text{ ng.}\mu\text{L}^{-1}$, hexadeceno - $50 \text{ ng.}\mu\text{L}^{-1}$ e HPAs deuterados - naftaleno- d_8 , acenafteno- d_{10} , fenantreno- d_{10} , criseno- d_{12} e perileno- d_{12} - $0,50 \text{ ng.}\mu\text{L}^{-1}$) para avaliação do método analítico empregado e quantificação dos compostos a serem determinados.

O extrato é concentrado até 2 mL em um evaporador rotativo a vácuo em banho-maria a temperatura de 50°C . O volume restante é submetido à cromatografia de adsorção em uma coluna contendo 3,2 g de sílica, 1,8 g de alumina (5% desativadas) e sulfato de sódio. Elui-se a coluna com 10 mL de n-hexano para obtenção da fração F1, e com 15 mL de uma mistura 30% DCM em n-hexano obtendo-se a fração F2.

Estas frações foram concentradas em evaporador rotativo a vácuo e transferidas para ampolas calibradas a 0,5 mL. Às ampolas, referentes à fração F1 que contêm os hidrocarbonetos alifáticos, foram adicionados 50 μL de padrão interno cromatográfico (PICG) - tetradeceno ($50 \text{ ng}/\mu\text{L}$). Às ampolas, referentes à fração F2 que concentram os HPAs, foram adicionados 50 μL de PICG - benzo(b)fluoranteno ($5 \text{ ng}/\mu\text{L}$).

Os compostos presentes na fração F1 foram obtidos através da injeção de 2 μL do extrato final em um cromatógrafo a gás (Agilent GC System 7890A Series), equipado com um detector de ionização de chama (GC-FID) e uma coluna cromatográfica Agilent 122-50-32 (DB5) de 30,0 m de comprimento, 0,25 μm de espessura do filme e 0,25 mm de diâmetro interno.

Os picos dos compostos foram integrados através do programa HP Chemstation (G2070 BA), determinando o fator de resposta de cada composto em relação aos padrões *surrogates* e os tempos de retenção dos padrões externos, gerando uma curva de calibração para cada composto analisado. Para a quantificação das amostras, considerou-se a área de cada composto multiplicada pelo fator de resposta do mesmo, presente na curva de calibração, em relação à razão massa/área do padrão *surrogate* adicionado em cada amostra no início de cada extração. Os tempos de retenção coincidentes com o verificado nas amostras foram considerados como sendo dos mesmos compostos (MARTINS, 2001).

A curva de calibração para cada composto foi obtida a partir de sete concentrações diferentes (0,25; 0,50; 1,00; 2,50; 5,00; 7,50 e 10,5 ng.µL⁻¹), incluindo a origem do gráfico, nos quais o índice de correlação linear de Pearson foi igual ou superior a 99,5% ($r^2 = 0,995$) para todos os compostos analisados.

Os HPAs foram analisados no Laboratório de Química Orgânica Marinha do IO-USP através da injeção de 1 µL da amostra em um cromatógrafo a gás (Agilent GC System 6890 Series) acoplado a um espectrômetro de massa (GC-MS Agilent Mass Selective Detector 5973 Network) no modo SIM (*System Ion Monitoring*), sendo registrados apenas os picos relacionados aos dois principais fragmentos (m/z) característicos de cada um dos compostos analisados. A lista completa dos fragmentos característicos pode ser verificada em MARTINS (2005).

A coluna capilar utilizada possuía as seguintes características: Agilent Ultra 2 com fase estacionária de 5% fenil-metil-siloxano, 50 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno e 0,25 µm de espessura do filme.

Os picos obtidos no GC/MS foram integrados por um sistema de aquisição de dados (HP Enhanced Chemstation G1701 CA). A quantificação dos compostos aromáticos foi feita de forma semelhante aquela apresentada para os hidrocarbonetos alifáticos, porém considerando a área do fragmento principal de cada composto analisado (MARTINS, 2005).

A curva de calibração para cada composto foi obtida a partir de seis concentrações diferentes (0,10; 0,25; 0,50; 0,80; 1,20 e 1,50 ng.µL⁻¹), incluindo a origem do gráfico, nos quais o índice de correlação linear de Pearson foi igual ou superior a 99,5% ($r^2 = 0,995$) para todos os compostos analisados.

A identificação dos HPAs foi baseada nos tempos de retenção dos padrões externos e nos fragmentos característicos de cada composto (MARTINS, 2005).

5.2.2 Análise de esteróides

Para análise dos esteróides, foi utilizado o método descrito em KAWAKAMI *et al.*, (2002).

Para a análise de cada amostra, 20,00 gramas de sedimento foram extraídos em Soxhlet com 70 mL de etanol e cobre. Para cada frasco de extração, foi adicionado 100 µL de 5α-colestano (10 ng.µL⁻¹), utilizado como padrão *surrogate*.

Após 8 horas, o extrato foi concentrado até 2 mL num evaporador rotativo a vácuo sendo submetido à cromatografia de adsorção (*clean-up*) em uma coluna contendo 2,0 g de alumina (5% desativada) e sulfato de sódio. A coluna foi então, eluída com 15 mL de etanol, recolhendo-se uma única fração.

Em evaporador rotativo à vácuo o extrato resultante foi concentrado até, aproximadamente, o volume de 1 mL sendo transferido para frascos afunilados com tampas esmerilhadas onde foi evaporado com nitrogênio até a secura. Adicionou-se 40 μ L do reagente N,O-bis(trimetil-silil-trifluor-acetamida)/trimetil-cloro-silano (BSTFA/TMCS – 99:1) para reação de derivatização (Figura 8), processo pelo qual os esteróis são convertidos em éteres trimetil-silícicos (-Si(CH₃)₃) através da substituição do hidrogênio da hidroxila (-OH) pelo grupo (-Si(CH₃)₃) do reagente citado acima. Esta reação, que ocorre durante 90 min. à temperatura de 65°C em banho-maria, melhora a resolução cromatográfica destes compostos.

Então, o excesso de reagente foi evaporado com nitrogênio e o sólido resultante foi dissolvido em n-hexano e transferido para ampolas de 0,5 mL previamente calibradas.

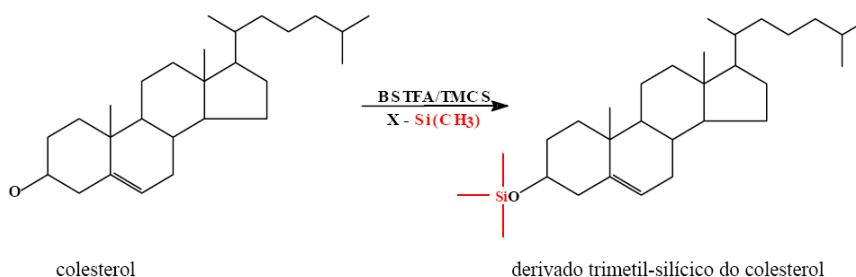


FIGURA 8: Reação de derivatização dos esteróis (MARTINS, 2001).

Os esteróides foram determinados através da injeção de 2 μ L do extrato final em um cromatógrafo a gás, equipado com um detector de ionização de chama (GC-FID) e uma coluna cromatográfica Agilent 122-50-32 (DB5) com 30,0 m de comprimento, 0,25 μ m de espessura do filme e 0,25 mm de diâmetro interno.

A identificação dos compostos foi realizada através da comparação dos tempos de retenção dos padrões externos nas soluções de diferentes concentrações (0,25; 0,50; 1,0; 2,0; 5,0; 10,0; 15,0; 20,0; e 30,0 ng μ L⁻¹), que contêm a maioria dos esteróis de interesse e que, juntamente com as amostras, foram derivadas e injetadas, constituindo a curva de calibração.

O índice de correlação linear de Pearson foi igual ou superior a 99,5% ($r^2 = 0,995$) nas curvas de calibração de cada um dos compostos analisados.

Os picos dos compostos foram integrados através do programa HP Chemstation (G2070 BA) e quantificação seguiu o mesmo procedimento utilizado para os hidrocarbonetos alifáticos.

A confirmação daqueles compostos que não se dispõe de padrões (como é o caso dos compostos insaturados: deidrocolesterol ($27\Delta^{5,22E}$), brassicasterol ($28\Delta^{5,22E}$), dinosterol ($30\Delta^{22E}$) e das moléculas saturadas: deidrocolestanol ($27\Delta^{22E}$), brassicastanol ($28\Delta^{22E}$), campestanol ($28\Delta^0$), estigmastanol ($29\Delta^{5,22E}$) foi realizada em um cromatógrafo a gás acoplado a um espectrômetro de massa (GC-MS). As quantificações foram baseadas no fator de resposta do esteroide insaturado ou saturado imediatamente inferior ou superior em termos de massa molar. Por exemplo, na quantificação do deidrocolesterol e brassicasterol, utilizou-se o fator de resposta do colesterol, enquanto para deidrocolestanol e brassicastanol, utilizou-se o fator de resposta do colestanol (CHESCHIM, 2010).

A rampa de aquecimento e as condições utilizadas para a realização das análises cromatográficas no GC-FID e GC-MS, de modo que resolvessem todos os compostos pertinentes ao estudo, estão descritas em MARTINS, 2005 e CHESCHIM, 2010.

5.3 AVALIAÇÃO DO MÉTODO ANALÍTICO

Segundo o Guia para Qualidade em Química Analítica (Guide to Quality in Analytical Chemistry, CITAC/EURACHEM, 2002) os brancos de extração e a recuperação dos padrões *surrogates* são parâmetros que podem ser utilizados na verificação da qualidade analítica do método empregado. Tal procedimento é realizado simultaneamente aos processos de extração e purificação (*clean-up*) das amostras.

As análises dos brancos de extração indicam a ausência ou presença de contaminação inerente aos solventes orgânicos (n-hexano, DCM e etanol) e aos reagentes inorgânicos. Esta etapa é importante, pois permite avaliar a presença de compostos que podem ser introduzidos nas amostras durante o trabalho laboratorial.

Relacionando a quantidade de padrão *surrogate* adicionado no início com a quantidade obtida ao término do processo de extração, esta etapa possibilita estimar perdas ou ganhos de massa dos compostos analisados durante o procedimento analítico, configurando-se como importante ferramenta de controle de qualidade do método (BURNS, 2001). A recuperação é obtida a partir de cálculos percentuais referentes à adição de um padrão interno cromatográfico (PICG - benzo(b)fluoranteno- d_{12} para os HPAs e tetradeceno para os hidrocarbonetos alifáticos) ao final do processo. A relação da quantidade de PICG e *surrogates* permite calcular a taxa de recuperação do método analítico.

Segundo QIAN *et al.* (1997) os valores recomendados que norteiam esta avaliação devem ficar dentro de uma ampla faixa (variável de 40 a 150%), embora cada laboratório deva estabelecer sua faixa ideal de trabalho. Esta alta variabilidade ocorre devido ao comportamento particular que cada composto apresenta ao longo de todo processo laboratorial.

Um branco de extração, com aproximadamente 20,00 g de sulfato de sódio, foi realizado para cada grupo de 10 amostras para análise dos hidrocarbonetos.

Os compostos naftaleno, 2-metilnaftaleno, 1-metilnaftaleno e bifenil não foram considerados na discussão dos resultados para os HPAs, pois os brancos de extração indicaram traços de contaminação. Para os n-alcanos e alcanos isoprenóides, os brancos não indicaram a presença de interferentes.

Esta etapa permitiu a obtenção do valor do limite de detecção (LD), que é a menor concentração de analito que pode ser determinada como sendo estatisticamente diferente do branco. É recomendado que este valor seja três vezes o desvio padrão das replicatas dos brancos.

Em geral, os limites de detecção para os HPAs variaram entre 0,50 e 1,00 ng.g^{-1} , de modo que valores de concentração inferior a 0,50 ng.g^{-1} não foram considerados (MARTINS, 2005). Para o n-alcanos e alcanos isoprenóides, os limites de variaram entre 0,001 e 0,005 $\mu\text{g.g}^{-1}$, de modo que valores de concentração inferior a 0,001 $\mu\text{g.g}^{-1}$ não foram considerados. Estes valores são compatíveis com aqueles verificados por MARTINS (2005), o qual empregou o mesmo método.

Os valores de porcentagem de recuperação dos padrões relacionados à análise dos HPAs variaram entre 42,4 e 78,0% (média: $60,5 \pm 12,0$) (naftaleno- d_8), 42,6 e 173,4% (média: $105,6 \pm 20,6$) (acenafteno- d_{10}), 97,0 e 160,0% (média: $127,8 \pm 18,8$) (fenantreno- d_{10}), 57,7 e 91,0% (média: $78,9 \pm 9,0$) (criseno- d_{12}), 87,6 e 132,6% (média: $105,0 \pm 13,7$) (perileno- d_{12}).

Para o naftaleno- d_8 e criseno- d_{12} todas as amostras apresentaram valores dentro da faixa de porcentagem recomendada. Embora valores acima de 140% tenham sido encontrados para os demais padrões, principalmente fenantreno- d_{10} (30% do total), as médias estiveram dentro do limite aceitável (40 - 150%).

Para os hidrocarbonetos alifáticos os valores de recuperação variaram entre 56,0 e 82,2% (média: $69,0 \pm 8,4$) (eicoseno) e 61,6 e 98,0% (média: $72,3 \pm 9,3$) (hexadeceno). Em todas as amostras as médias encontradas estiveram dentro da faixa recomendada (40 - 150%).

Um branco de extração também foi realizado para cada grupo de 10 amostras durante a análise de esteróides. No branco da extração 1, foram identificados os compostos: dehidrocolesterol ($0,02 \mu\text{g.g}^{-1}$), colesterol ($0,02 \mu\text{g.g}^{-1}$) e sitosterol ($0,02 \mu\text{g.g}^{-1}$). No branco da extração 2, os compostos identificados foram: a coprostanona ($0,06 \mu\text{g.g}^{-1}$), o dehidrocolesterol ($0,13 \mu\text{g.g}^{-1}$), o colesterol ($0,01 \mu\text{g.g}^{-1}$) e o estigamastanol ($0,03 \mu\text{g.g}^{-1}$). Tais valores foram descontados das respectivas amostras de sedimentos às quais os brancos estavam relacionados.

O limite de detecção utilizado para o método foi $0,01 \mu\text{g.g}^{-1}$, como base em determinações recentes efetuadas por CESCHIM (2010).

Para os esteróides os valores de recuperação do padrão *surrogate* variaram entre 81,6 e 154,0% (média: $116,8 \pm 18,4$) para as amostras de sedimentos, sendo que apenas uma amostra apresentou valor fora da faixa recomendada. Como não houve a adição de um PICG nas amostras de esteróides, a recuperação é uma estimativa baseada na comparação entre as áreas do padrão *surrogate* nas amostras em relação ao valor médio das áreas obtidas nas soluções que compõem a curva de calibração.

5.4 ANÁLISE GRANULOMÉTRICA

A análise granulométrica foi realizada no Laboratório de Oceanografia Geológica (LOGeo) do Centro de Estudos do Mar (CEM/UFPR), onde o teor de lama (% silte + argila) e demais frações foram obtidas segundo o método de peneiramento e pipetagem (SUGUIO, 1973).

Aproximadamente 50 gramas de sedimentos foi submetida aos processos de peneiramento a intervalos de 0,5 Ø para análise de sedimentos grossos e, para sedimentos finos (menores que 0,062 mm), à pipetagem com intervalos de 1 Ø seguindo o método proposto por CARVER (1971) e SUGUIO (1973).

Posteriormente, o parâmetro granulométrico estatístico (diâmetro médio) foi calculado com o auxílio do *software Sysgran 3.0* (CAMARGO, 2006). Optou-se por interpolar os dados pelo método IDW (*Inverse Distance Weighted*), cujo modelo estatístico é o inverso das distâncias.

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 GRANULOMETRIA

Os dados granulométricos fornecem informações sobre as fontes e a dispersão dos sedimentos, podendo ser inferidas relações com o regime de maré, processos fluviais ou ainda, refletir o resultado de atividades antrópicas como a dragagem de canais e a ocupação das margens continentais responsáveis pela introdução de substâncias no meio.

As correlações entre o tamanho do grão e os níveis de matéria orgânica e contaminantes possibilitam o entendimento dos principais aportes naturais e antrópicos. Geralmente quanto maior a quantidade de sedimentos finos (silte e argila), maior será a capacidade de adsorver e acumular compostos orgânicos (DARLING *et al.*, 2002).

Todos os pontos apresentaram predominância de sedimentos arenosos, sendo que em alguns deles (#13, #14, #18 e #20) foram verificadas maiores porcentagem de areia muito fina (silte+argila) (Tabela 4).

Os sedimentos foram classificados, de acordo com o diâmetro médio, desde areia grossa à areia muito fina com predominância de areia fina. A desembocadura norte apresentou manchas de sedimentos constituídos por areia média, característica ausente na desembocadura sul onde se observou predominância de sedimentos finos, dados estes, condizentes com os reportados por LAMOUR (2007) (Figura 9).

TABELA 4: DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA DOS SEDIMENTOS DA DESEMBOCADURA DO CEP.

AMOSTRAS	% CASCALHO	% AREIA	% SILTE	% ARGILA
#1	0,06	99,94	0,00	0,00
#2	0,32	99,68	0,00	0,00
#3	0,03	99,97	0,00	0,00
#4	0,11	99,89	0,00	0,00
#5	0,06	99,94	0,00	0,00
#6	0,06	99,94	0,00	0,00
#7	0,00	100,0	0,00	0,00
#8	0,12	99,88	0,00	0,00
#9	0,07	99,93	0,00	0,00
#10	2,21	97,79	0,00	0,00
#11	0,04	99,96	0,00	0,00
#12	0,00	100,00	0,00	0,00
#13	0,00	85,73	11,50	2,77
#14	0,00	92,04	5,68	2,27
#15	0,00	100,0	0,00	0,00
#16	0,24	99,76	0,00	0,00
#17	1,00	99,00	0,00	0,00
#18	5,04	89,16	4,10	1,70
#19	3,12	96,88	0,00	0,00
#20	0,00	92,31	5,69	2,00

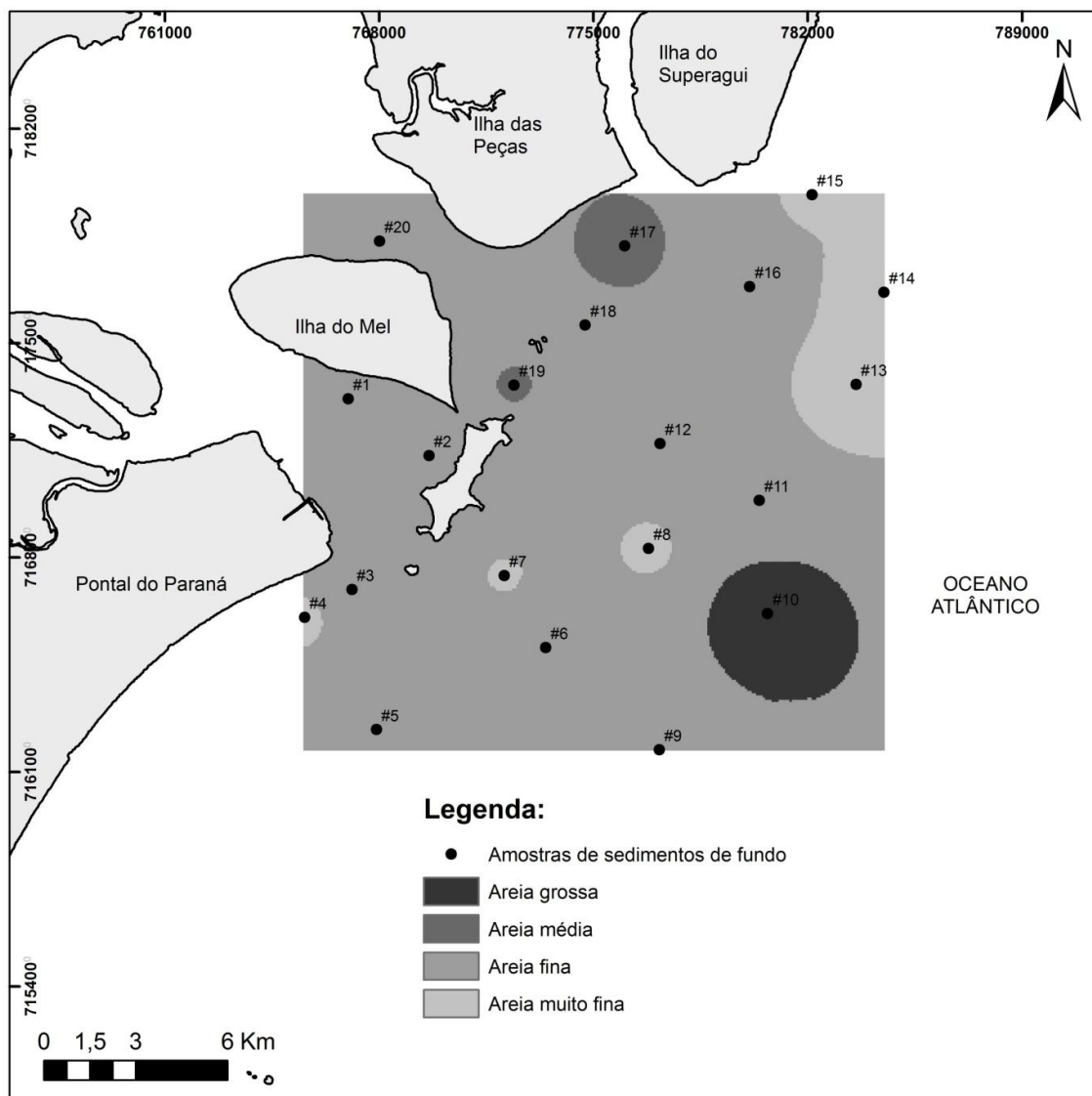


FIGURA 9: Mapa de distribuição do diâmetro médio dos sedimentos de fundo da região da desembocadura do CEP e áreas adjacentes. Fonte: LOGeo-CEM/UFPR, 2010.

As duas desembocaduras apresentam diferenças hidrodinâmicas, morfológicas e sedimentares demonstradas pela presença de pontais rochosos, feições de fundo e características sedimentares (LAMOUR, 2007).

Os pontais rochosos presentes na desembocadura sul conferem maior projeção às correntes de maré na plataforma rasa em direção ao quadrante SE, causando o efeito molhe hidráulico que acaba retendo os sedimentos transportados pela deriva longitudinal formando o banco da Galheta na região da desembocadura sul (ANGULO, 1999; LAMOUR, 2000; LAMOUR *et al.*, 2007; LAMOUR, 2007).

A conformação descontínua dos bancos arenosos com outros bancos na desembocadura norte influencia a energia das ondas na plataforma rasa fazendo com que elas atinjam o continente com maior energia. Assim, segundo LAMOUR (2007) essa seria a principal mecânica de transporte, em sedimentos arenosos, na plataforma continental rasa da região de desembocadura do CEP. Por outro lado, a distribuição de sedimentos finos está relacionada a uma variedade de mecanismos hidráulicos responsáveis pelo transporte desses sedimentos em direção ao continente ou em direção a plataforma devido aos fluxos de maré vazante (SWIFT, 1976; POSTMA, 1967 **apud** LAMOUR, 2007), fato verificado por NOERNBERG (2001) na observação de plumas de sedimentos finos a partir da desembocadura da baía.

Lamour (2007) observou dois padrões de transporte na desembocadura norte, composta por dois canais. O canal Sueste apresenta predominância de direção de vetores para o interior do estuário, e o canal norte apresenta predominância de vetores direcionados para a plataforma. Além disso, os sedimentos dragados, depositados na proximidade do ponto 10 são remobilizados pelo sistema de ondas S-SE. Sendo assim, os sedimentos que transpõem a desembocadura sul do CEP, de acordo com a corrente de deriva longitudinal, tendem a alimentar o sistema de bancos que constitui o delta de maré vazante da desembocadura norte LAMOUR, 2007. Assim, todas essas características poderiam explicar a distribuição dos sedimentos na área de estudo que apresentou uma região preferencial de acúmulo de sedimentos finos (silte+argila) no quadrante nordeste.

6.2 AVALIAÇÃO DA ORIGEM E FONTES DOS HIDROCARBONETOS

6.2.1 Hidrocarbonetos alifáticos

As concentrações de n-alcanos totais ($\Sigma C_{10} - C_{40}$) variaram de < LD a 3,46 $\mu\text{g.g}^{-1}$ (#16 e #18 respectivamente) (média = $0,34 \pm 0,78$). Nos pontos #13, #14, #18 e #20, com maiores porcentagens de silte e argila, foram obtidas também as maiores concentrações de n-alcanos totais.

Os pontos #18 e 20#, localizados na desembocadura norte, apresentaram valores elevados de concentração de n-alcenos totais, quando comparados aos demais (respectivamente, $3,46 \mu\text{g.g}^{-1}$ e $1,06 \mu\text{g.g}^{-1}$) (Figura 10).

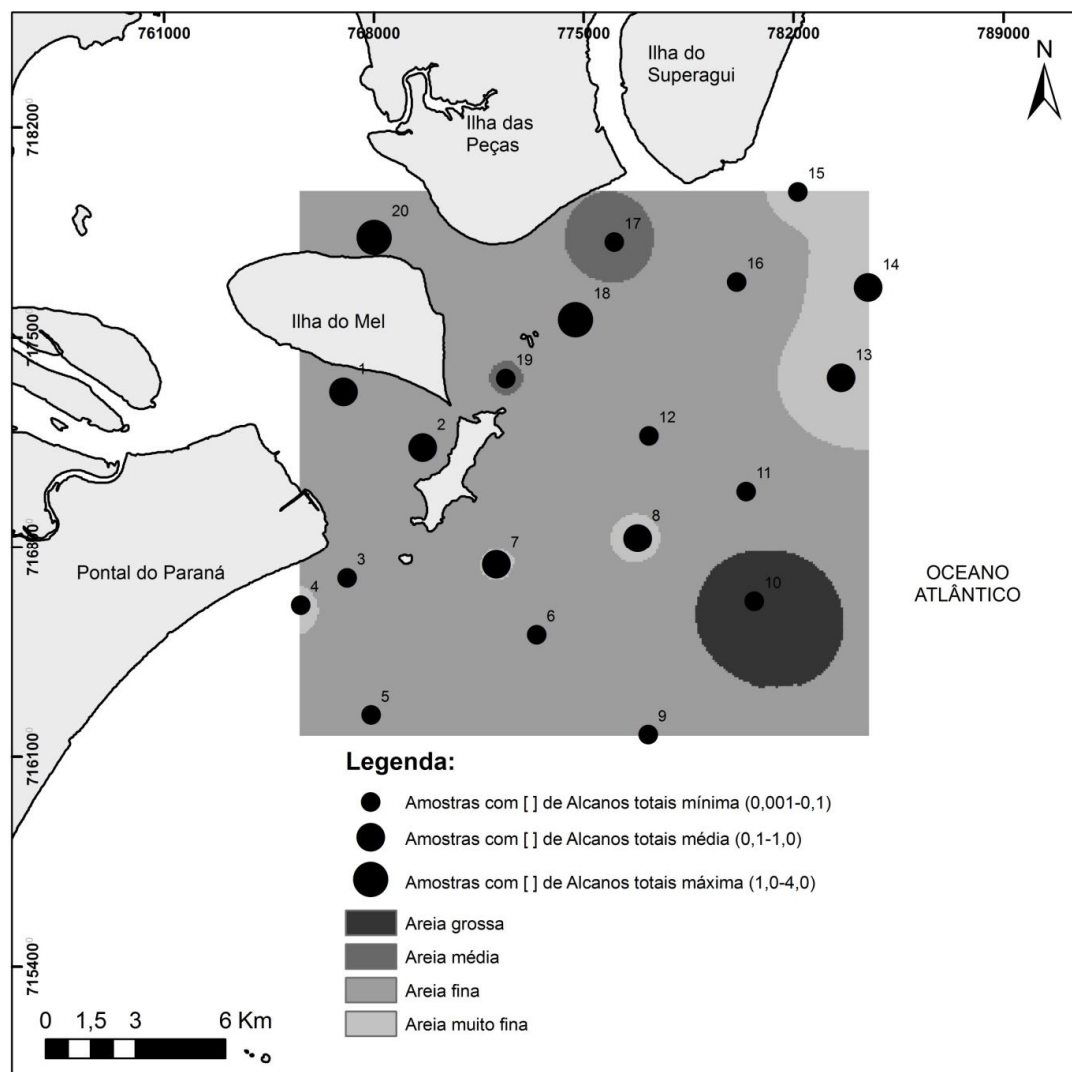


FIGURA 10: Variação das concentrações de n-alcenos totais por pontos amostrados. Fonte: LOGeo-CEM/UFPR, 2010.

A distribuição dos n-alcenos por pontos mostrou contribuição de hidrocarbonetos de origem biogênica continental devido à predominância de n-alcenos ímpares de maior massa molecular ($n\text{-C}_{23}$ – C_{35}) e homólogos ímpares de cadeia longa ($n\text{-C}_{27}$, $n\text{-C}_{29}$, $n\text{-C}_{31}$), que são encontrados nas ceras cuticulares de plantas superiores (YUKER *et al*, 2002a). A tabela 5 contém os compostos e razões utilizadas neste trabalho.

TABELA 5: CONCENTRAÇÕES DOS N-ALCANOS, ALCANOS ISOPRENÓIDES, MCNR, EM $\mu\text{g.g}^{-1}$, E PARÂMETROS DE AVALIAÇÃO DE FONTES DE HIDROCARBONETOS ALIFÁTICOS. < LD: ABAIXO DO LIMITE DE DETECÇÃO; NC¹: FITANO<LD; NC²: PRISTANO<LD; NC³: MCNR<LD; NC⁴: CONCENTRAÇÃO(ÕES) DO(S) COMPOSTO(S) (CADEIA CURTA)<LD; NC⁵: n-C₁₇ <LD; NC⁶: n-C₁₈ <LD; ALCANOS TOTAIS: SOMATÓRIO DOS COMPOSTOS n-C₁₀ AO n-C₄₀; PRIS/FIT: RAZÃO ENTRE O PRISTANO E O FITANO; TAR: $\Sigma(\text{C}_{27}+\text{C}_{29}+\text{C}_{31})/\Sigma(\text{C}_{15}+\text{C}_{17}+\text{C}_{19})$; IPC_A : $\frac{1}{2}*((\Sigma \text{C}_{25}+\text{C}_{27}+\text{C}_{29}+\text{C}_{31}+\text{C}_{33})+(\Sigma \text{C}_{27}+\text{C}_{29}+\text{C}_{31}+\text{C}_{33}+\text{C}_{35})) / (\Sigma \text{C}_{26}+\text{C}_{28}+\text{C}_{30}+\text{C}_{32}+\text{C}_{34})$.
CONTINUA.

n-alcenos ($\mu\text{g.g}^{-1}$)	#1	#2	#3	#4	#5	#6	#7	#8	#9	#10	#11	#12	#13	#14	#15	#16	#17	#18	#19	#20
n-C ₁₀	0,001	0,001	< LD	0,001	< LD	< LD	< LD	0,001	0,001	< LD	0,002	0,001	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
n-C ₁₁	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	0,001	< LD	< LD	< LD	0,002	< LD	< LD
n-C ₁₂	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	0,001	< LD	< LD
n-C ₁₃	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	0,001	< LD	< LD	< LD	0,01	< LD	0,001
n-C ₁₄	0,001	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	0,002	< LD	< LD	< LD	0,004	0,001	0,001
n-C ₁₅	0,001	0,001	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	0,006	< LD	< LD	< LD	0,045	< LD	0,002
n-C ₁₆	0,002	0,001	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	0,001	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	0,003	< LD	< LD	0,001	0,009	0,001	0,002
n-C ₁₇	0,008	0,01	< LD	< LD	0,001	< LD	< LD	0,001	0,001	0,001	< LD	0,001	0,002	0,027	< LD	< LD	< LD	0,29	0,001	0,014
n-C ₁₈	0,002	0,001	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	0,002	< LD	< LD	< LD	0,01	0,001	0,002
n-C ₁₉	0,004	0,003	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,004	0,001	0,001	0,001	0,023	0,001	0,005
n-C ₂₀	0,002	0,002	0,002	0,002	0,001	0,001	0,001	0,002	0,002	0,002	< LD	< LD	0,001	0,002	< LD	< LD	0,001	0,007	0,001	0,002
n-C ₂₁	0,005	0,01	0,001	0,001	< LD	< LD	0,001	0,001	0,001	0,001	< LD	< LD	< LD	0,003	< LD	< LD	< LD	0,031	< LD	0,005
n-C ₂₂	0,002	0,002	< LD	0,001	< LD	0,001	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	0,001	< LD	0,002	< LD	< LD	< LD	0,012	< LD	0,004
n-C ₂₃	0,01	0,005	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	0,001	0,01	< LD	< LD	< LD	0,061	< LD	0,021
n-C ₂₄	0,005	0,002	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	0,005	< LD	< LD	< LD	0,029	< LD	0,011
n-C ₂₅	0,041	0,022	< LD	< LD	< LD	< LD	0,003	0,003	0,001	< LD	< LD	0,001	0,007	0,041	0,001	< LD	< LD	0,217	< LD	0,085
n-C ₂₆	0,014	0,009	< LD	< LD	< LD	0,001	0,008	0,003	0,003	0,001	0,002	0,002	0,005	0,011	0,004	< LD	0,002	0,065	< LD	0,025
n-C ₂₇	0,074	0,042	0,002	0,005	0,003	0,004	0,017	0,012	0,008	0,005	0,007	0,005	0,017	0,067	0,008	< LD	0,003	0,41	0,004	0,145
n-C ₂₈	0,036	0,022	0,002	0,006	0,004	0,004	0,021	0,011	0,01	0,005	0,005	0,009	0,01	0,026	0,008	< LD	0,002	0,156	0,002	0,057
n-C ₂₉	0,163	0,091	0,003	0,008	0,007	0,006	0,025	0,022	0,013	0,007	0,011	0,008	0,029	0,134	0,012	< LD	0,003	0,934	0,009	0,295
n-C ₃₀	0,028	0,019	0,002	0,005	0,002	0,004	0,021	0,01	0,011	0,005	0,002	0,002	0,006	0,022	0,005	< LD	< LD	0,126	< LD	0,048
n-C ₃₁	0,096	0,062	0,002	0,006	0,006	0,005	0,02	0,016	0,01	0,005	0,006	0,005	0,019	0,082	0,008	< LD	0,001	0,513	0,006	0,167
n-C ₃₂	0,018	0,012	< LD	0,002	0,001	0,002	0,012	0,006	0,005	0,002	0,003	0,003	0,006	0,015	0,005	< LD	< LD	0,073	0,001	0,03
n-C ₃₃	0,051	0,035	< LD	0,002	0,002	0,001	0,009	0,007	0,004	0,001	0,005	0,004	0,011	0,048	0,005	< LD	0,001	0,286	0,005	0,092
n-C ₃₄	0,005	0,004	< LD	< LD	< LD	< LD	0,005	0,001	0,002	< LD	< LD	< LD	0,002	0,005	0,002	< LD	< LD	0,023	< LD	0,012
n-C ₃₅	0,014	0,01	< LD	< LD	0,001	< LD	0,003	0,002	< LD	< LD	0,001	< LD	0,003	0,018	0,001	< LD	< LD	0,084	< LD	0,023
n-C ₃₆	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	0,007	< LD	0,002

n-alcanos (µg.g ⁻¹)	#1	#2	#3	#4	#5	#6	#7	#8	#9	#10	#11	#12	#13	#14	#15	#16	#17	#18	#19	#20
n-C₃₇	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	0,014	< LD	0,003
n-C₃₈	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	0,007	< LD	0,002
n-C₃₉	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	0,007	< LD	0,001
n-C₄₀	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	0,003	< LD	0,002
PRISTANO	0,001	0,001	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	0,004	< LD	< LD	< LD	0,019	< LD	0,002
FITANO	0,009	0,006	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	0,001	< LD	< LD	< LD	< LD	0,001	< LD	< LD	< LD	0,006	< LD	0,002
Alcanos Totais	0,583	0,366	0,015	0,040	0,029	0,030	0,147	0,100	0,073	0,036	0,045	0,043	0,120	0,537	0,060	0,001	0,015	3,459	0,033	1,059
MCNR	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	9,317	< LD	7,902
Pris/Fit	0,11	0,17	NC ¹	NC ¹	NC ¹	NC ¹	NC ¹	NC ¹	NC ²	NC ¹	NC ¹	NC ¹	NC ¹	4,00	NC ¹	NC ¹	NC ¹	3,17	NC ¹	1,00
pristano/n-C17	0,13	0,10	NC ⁵	NC ⁵	NC ²	NC ⁵	NC ⁵	NC ²	NC ²	NC ²	NC ⁵	NC ²	NC ²	0,15	NC ⁵	NC ⁵	NC ⁵	0,07	NC ²	0,14
fitano/n-C18	4,50	6,00	NC ⁶	NC ⁶	NC ⁶	NC ⁶	NC ⁶	NC ⁶	NC ⁶	NC ⁶	NC ⁶	NC ⁶	NC ⁶	0,50	NC ⁶	NC ⁶	NC ⁶	0,60	NC ¹	1,00
MCNR/Alcanos Totais	NC ³	NC ³	NC ³	NC ³	NC ³	NC ³	NC ³	NC ³	NC ³	NC ³	NC ³	NC ³	NC ³	NC ³	NC ³	NC ³	NC ³	2,69	NC ³	7,46
TAR	25,62	13,93	7,00	19,00	8,00	15,00	62,00	25,00	15,50	8,50	24,00	9,00	21,67	7,65	28,00	NC ⁴	7,00	5,19	9,50	28,90
IPCA	4,07	3,73	1,75	1,62	2,64	1,45	1,10	1,92	1,15	1,38	2,46	1,41	2,79	4,56	1,42	NC ⁴	2,00	5,18	8,00	4,38

De forma geral, as concentrações de n-alcenos obtidas neste trabalho sugerem aporte de matéria orgânica terrestre natural. Os valores de alcanos totais são inferiores aos reportados em áreas consideradas contaminadas como no estuário de Santos, SP (3,91 a 114 $\mu\text{g.g}^{-1}$) (BÍCEGO *et al.*, 2006) e no canal de São Sebastião, SP (1,10 a 28,00 $\mu\text{g.g}^{-1}$) (SILVA *et al.*, 2010), e da mesma ordem de grandeza dos encontrados em outras áreas costeiras brasileiras, consideradas isentas de contaminação por hidrocarbonetos do petróleo, como na Baía de Sepetiba, RJ (0,26 a 2,65 $\mu\text{g.g}^{-1}$) (CARREIRA *et al.*, 2009) e na Lagoa dos Patos, RS (0,20 a 7,50 $\mu\text{g.g}^{-1}$) (MEDEIROS *et al.*, 2005).

A MCNR ou UCM (*Unresolved Complex Mixture*) é composta por um conjunto de hidrocarbonetos diversos que não podem ser resolvidos através das técnicas cromatográficas atuais, impossibilitando a identificação e quantificação individualizada dos compostos (GOUGH *et al.*, 1990; VOLKMAN *et al.*, 1992; READMAN *et al.*, 2002). Ela é verificada pela elevação abrupta da linha de base (rampa ou “morro”) durante o registro cromatográfico e, apesar da dificuldade analítica, sua presença nos sedimentos pode ser relacionada a resíduos de óleo bruto intemperizado e/ou degradado por microorganismos sendo, portanto, utilizada como critério conclusivo para determinação da contaminação de sedimentos marinhos por petróleo (UNEP, 1991; BOULOUBASSI *et al.*, 1993).

Ambientes costeiros onde não se verifica aporte de hidrocarbonetos de origem petrogênica, mas aportes significativos de matéria orgânica podem apresentar MCNR, porém, com concentrações inferiores a 10 $\mu\text{g.g}^{-1}$ (TOLOSA *et al.*, 1996) e, resultante da degradação bacteriana (VENKATESAN *et al.*, 1982).

Nos pontos #18 e #20 foi verificada a presença de hidrocarbonetos alifáticos não resolvidos (MCNR), sendo as concentrações iguais a 9,32 e 7,90 $\mu\text{g.g}^{-1}$, respectivamente. Estas amostras correspondem a apenas 10 % do total analisado e apresentam valores inferiores a 10 $\mu\text{g.g}^{-1}$ sugerindo não haver contaminação por hidrocarbonetos petrogênicos.

Os valores das concentrações da MCNR são inferiores aos reportados por BÍCEGO *et al.* (2006) no estuário de Santos, SP (39,7 a 2015 $\mu\text{g.g}^{-1}$) considerado contaminado por hidrocarbonetos do petróleo e são da mesma ordem de grandeza dos reportados por SEYFFERT (2008) na Baía das Laranjeiras e Pinheiros (0,11 a 11,67 $\mu\text{g.g}^{-1}$), no eixo leste-oeste do Complexo Estuarino de Paranaguá e considerados sem influência antrópica direta.

A razão MCNR/n-alcanos permite avaliar a origem e o grau de contaminação dos sedimentos, sendo que valores inferiores a 10,0 podem indicar *input* recente e/ou abundância de hidrocarbonetos naturais (ZAGHDEN *et al.*, 2005; TOLOSA *et al.*, 2009).

O valor da razão MCNR/n-alcanos totais nos pontos #18 e # 20 foi inferior a 10 (respectivamente 2,69 e 7,46) indicando que os hidrocarbonetos alifáticos não resolvidos podem ser resultado da degradação da grande contribuição de matéria orgânica continental de origem natural (MATSUMOTO *et al.*, 1983; ZAGHDEN *et al.*, 2005).

O quociente entre a matéria orgânica terrestre e marinha *TAR* (do inglês *Terrestrial Aquatic Ratio*), (representado pela equação $[C_{27} + C_{29} + C_{31}]/[C_{15} + C_{17} + C_{19}]$) foi obtido para distinção das fontes da matéria orgânica biogênica encontrada nos sedimentos da área estudada, visto que a contribuição antrópica não é significativa. Segundo PETERS *et al.* (2005) e BOURBONIERE *et al.* (1997), altos valores indicam maior contribuição terrígena em relação às fontes marinhas de matéria orgânica.

Os valores da razão *TAR* variaram de 5,2 a 62 (média= 17,90 ± 13,33) e sugerem o predomínio de contribuições terrígenas (PETERS *et al.*, 2005), ou seja, que a matéria orgânica é alóctone, possivelmente proveniente das florestas de manguezais encontradas no entorno do Complexo Estuarino de Paranaguá constituindo-se como fonte de hidrocarbonetos biogênicos que são transportados pelas correntes e acabam se depositando nos sedimentos da área de estudo. Segundo LANA *et al.* (2001), as áreas entre marés que circundam a baía são colonizadas pelas espécies de mangue: *Rhizophora mangle*, *Avicennia schaueriana*, *Laguncularia racemosa*, *Conocarpus erecta* (Figura 11). Como CARREIRA *et al.* (2009) concluiu que a matéria orgânica alóctone para a baía de Sepetiba (RJ) era proveniente das espécies de manguezais *A. schaueriana* e *R. mangle* e ambos os trabalhos apresentam a mesma distribuição de n-alcanos quanto ao número de carbonos na cadeia, pode-se hipotetizar também que essas mesmas espécies são as fontes de hidrocarbonetos biogênicos terrestres para a desembocadura do CEP.

Ainda, os baixos valores de n-alcanos de cadeia curta (< C₁₉) podem estar associados a altas taxas de degradação dos compostos mais leves na coluna d'água ou a uma baixa produtividade marinha local (XU *et al.*, 2006).

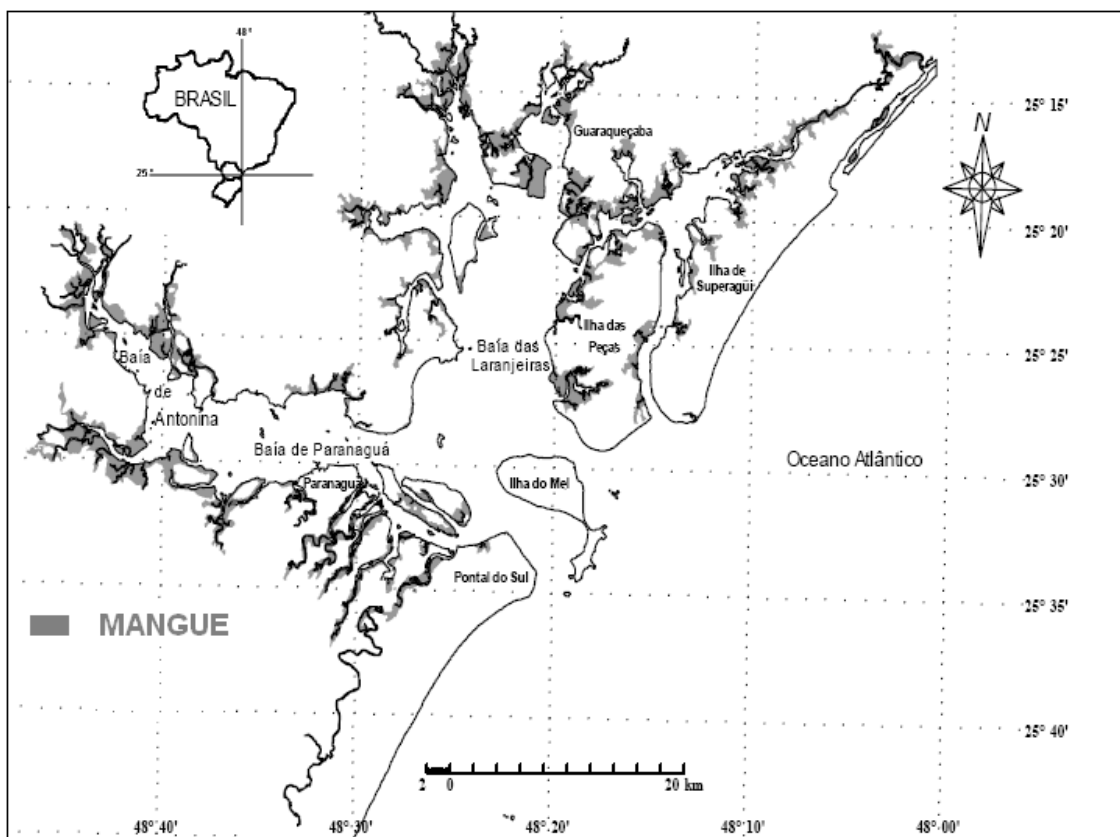


FIGURA 11: Áreas de manguezal do Complexo Estuarino de Paranaguá. Fonte: BRAUN, 2006.

O Índice Preferencial de Carbono (IPC) avalia a predominância de n-alcanos de cadeias carbônicas ímpares sobre as pares e permite diagnosticar a origem continental (natural ou antrópica) ou marinha da matéria orgânica. Neste estudo foi utilizado o IPC alto (IPC_A) (BOURBONNIERE *et al.*, 1997) que engloba os n-alcanos de maior massa molecular ($n-C_{25}$ – $n-C_{35}$) relacionados ao aporte de plantas vasculares, derivados de frações pesadas do petróleo (óleo bruto e lubrificante) e produtos de combustão. Os valores de IPC_A em torno de 1,00 indicam, geralmente, predominância de n-alcanos de origem antrópica, provenientes de contaminação petrogênica (ABOUL-KASSIM *et al.*, 1996). Os valores entre 4,00 e 7,00 indicam n-alcanos de origem biogênica e terrígena, podendo estar associados a processos de deposição de material continental (HOSTETTLER *et al.*, 1999).

Os pontos #6, #7, #9, #10, #12 e #15 apresentaram valores de IPC_A entre 1,00 e 1,50, o que poderia ser um indicativo de n-alcanos de origem petrogênica para os sedimentos destes locais (ABOUL-KASSIM *et al.*, 1996). Contudo, as baixas concentrações de n-alcanos totais sugerem não haver contaminação por petróleo e, portanto, este índice não é conclusivo para tal avaliação.

Nos pontos #18 e #20, onde foram verificados hidrocarbonetos alifáticos não resolvidos, o valor do IPC_A foi, respectivamente, 5,18 e 4,38, sugerindo hidrocarbonetos de origem biogênica e terrígena.

6.2.2 Alcanos isoprenóides

Os valores das concentrações de pristano e fitano em todos os pontos foram próximos ou abaixo do limite de detecção do método ($< 0,001 \mu\text{g.g}^{-1}$). A maior concentração de pristano foi verificada no ponto #18 ($0,019 \mu\text{g.g}^{-1}$), enquanto o ponto #1 apresentou o maior valor de fitano ($0,009 \mu\text{g.g}^{-1}$).

A razão entre as concentrações desses isoprenóides (Pris/Fit) é uma ferramenta utilizada para avaliar o possível grau de contaminação dos sedimentos marinhos de modo que valores entre 3 e 5 indicam não contaminação, enquanto que, em sedimentos com indícios de introdução de petróleo e derivados, os valores estão entre 1,0 e 1,5 (STEINHAUER *et al.*, 1992).

Os valores da razão Pris/Fit para os pontos #1, #2 e #20 foram menores ou próximos a 1,00 sugerindo a presença de hidrocarbonetos de origem petrogênica (STEINHAUER *et al.*, 1992). No entanto, a ausência de MCNR (#1 e #2) e a baixa concentração de n-alcenos totais não confirmam esta hipótese. Em relação ao ponto 20, apesar da presença da MCNR, o valor da concentração inferior a $10 \mu\text{g.g}^{-1}$ e o baixo valor da razão MCNR/n-alcenos totais indicam não haver contaminação por hidrocarbonetos. Para os pontos #14 e #18 foram obtidos valores maiores que 1,00 (4,00 e 3,17 respectivamente) sugerindo aportes biogênicos para os sedimentos.

Em amostras sob contaminação de petróleo e derivados, pode-se avaliar o grau de degradação e intemperismo do óleo no meio ambiente, através das razões pristano/n- C_{17} e fitano/n- C_{18} , já que os n-alcenos de cadeias não ramificadas são preferencialmente degradados por microorganismos marinhos em detrimento dos isoprenóides (WANG *et al.*, 2001; BÍCEGO *et al.*, 2006). Em áreas contaminadas por petróleo e derivados, valores superiores a 2,00 sugerem resíduos degradados, e valores mais baixos, contaminação recente (COLOMBO *et al.*, 1989).

As razões pristano/ n -C₁₇ (0,13 e 0,10) e fitano/ n -C₁₈ (4,50 e 6,00) para os pontos #1 e #2 respectivamente, sugerem tanto a presença de resíduos degradados quanto aportes recentes de hidrocarbonetos. Já nos pontos #14, #18 e #20 os baixos valores obtidos em ambas as razões indicaram aporte recente de hidrocarbonetos para os sedimentos (COLOMBO *et al.*, 1989).

Tendo em vista as baixas concentrações de pristano, fitano e n -alcanos de menor massa molecular (C₁₇ e C₁₈), a utilização das razões envolvendo estes compostos fica comprometida e as avaliações geradas são pouco conclusivas.

6.2.3 Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs)

Para avaliação e interpretação das fontes de HPAs na região de estudo foram obtidos o somatório do total de 42 compostos quantificados (Σ HPAs) para cada amostra, excetuando-se o perileno e o reteno cuja origem pode estar associada a fontes naturais. Como os HPAs alquilados são encontrados em concentrações elevadas na maioria dos tipos de petróleo e derivados, o somatório desses compostos (Σ Alquil HPAs) também foi obtido, pois são indicadores da introdução dos combustíveis fósseis no meio ambiente (WANG *et al.*, 1999; YUNKER *et al.*, 2002b).

Para a distinção entre as fontes petrogênicas e pirolíticas foram utilizados, respectivamente, o somatório dos compostos de menor massa molecular metilados (Σ HPAs de 2 – 3 anéis aromáticos não substituídos) (WANG *et al.*, 1999) e o somatório daqueles com maior massa molecular não metilados com exceção do reteno e perileno (Σ HPAs de 4 – 6 anéis aromáticos) (NEFF 1979; YUNKER *et al.*, 2002b). A tabela 6 apresenta os compostos e razões utilizadas.

TABELA 6: CONCENTRAÇÕES DOS HPAS EM ng.g^{-1} E PARÂMETROS DE AVALIAÇÃO DAS FONTES. < LD: ABAIXO DO LIMITE DE DETECÇÃO; ΣHPAS^* : SOMATÓRIO DOS COMPOSTOS COM EXCEÇÃO DO PERILENO E RETENO; $\Sigma\text{ALQUIL-HPAS}$: SOMATÓRIO DOS HPAS ALQUILADOS; %PERILENO: RAZÃO ENTRE O PERILENO E $\Sigma(\text{FLUORENO, FENANTRENO, ANTRACENO, FLUORANTENO, PIRENO, BENZO(A)ANTRACENO, CRISENO, BENZO(B)FLUORANTENO, BENZO(J)FLUORANTENO, INDENO[1,2,3-C,D]PIRENO E DIBENZO(A,H)ANTRACENO})$; NC^A : PERILENO<LD; NC^1 : ANTRACENO<LD; NC^2 : FENANTRENO<LD; NC^3 : FLUORANTENO<LD; NC^4 : PIRENO<LD; NC^5 : BENZO(A)ANTRACENO<LD; NC^6 : CRISENO<LD; NC^7 : INDENO<LD; NC^8 : BENZO(G,H,I)PERILENO<LD; NC^9 : METILFENANTRENOS<LD; NC^{10} : 4-6 ANÉIS<LD; NC^{11} : 2-3 ANÉIS<LD. *CONTINUA.*

HPAs (ng.g^{-1})	#1	#2	#3	#4	#5	#6	#7	#8	#9	#10	#11	#12	#13	#14	#15	#16	#17	#18	#19	#20
HPAs (2-3 anéis)																				
acenaftileno	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
acenafteno	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	0,50	0,52	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
fluoreno	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	2,86	1,02	1,03	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
fenantreno	0,57	0,68	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	1,77	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
antraceno	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	0,68	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
HPAs (4-6 anéis)																				
fluoranteno	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	1,40	2,87	3,22	3,45	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
pireno	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	0,9	2,19	2,3	1,23	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
benzo(c)fenantreno	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	0,56	0,76	0,82	0,59	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
benzo(a)antraceno	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	0,64	0,64	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
criseno	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	1,00	1,27	0,87	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
benzo(b)fluoranteno	< LD	0,5	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	0,50	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	1,20	< LD	< LD
benzo(j+ k)fluoranteno	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	0,65	< LD	< LD	< LD	< LD	0,95	< LD	< LD
benzo(e)pireno	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	0,59	0,68	0,54	< LD	< LD	< LD	0,91	< LD	< LD
benzo(a)pireno	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
indeno [1,2,3-c,d]pireno	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	1,86	< LD	< LD
dibenzo(a,h)antraceno	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
benzo(b)criseno	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
benzo(g,h,i)perileno	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	1,44	< LD	< LD

O somatório dos 42 HPAs analisados (Σ HPAs* – exceção do perileno e reteno) variou de <LD a 14,41 ng.g⁻¹ sendo que as concentrações superiores a 10 ng.g⁻¹ foram verificadas nos pontos #11, #12, #13 e #14, localizados na porção nordeste da área de estudo, nos quais os dois últimos pontos apresentam maior porcentagem de sedimentos finos (silte+argila) (Figura 12).

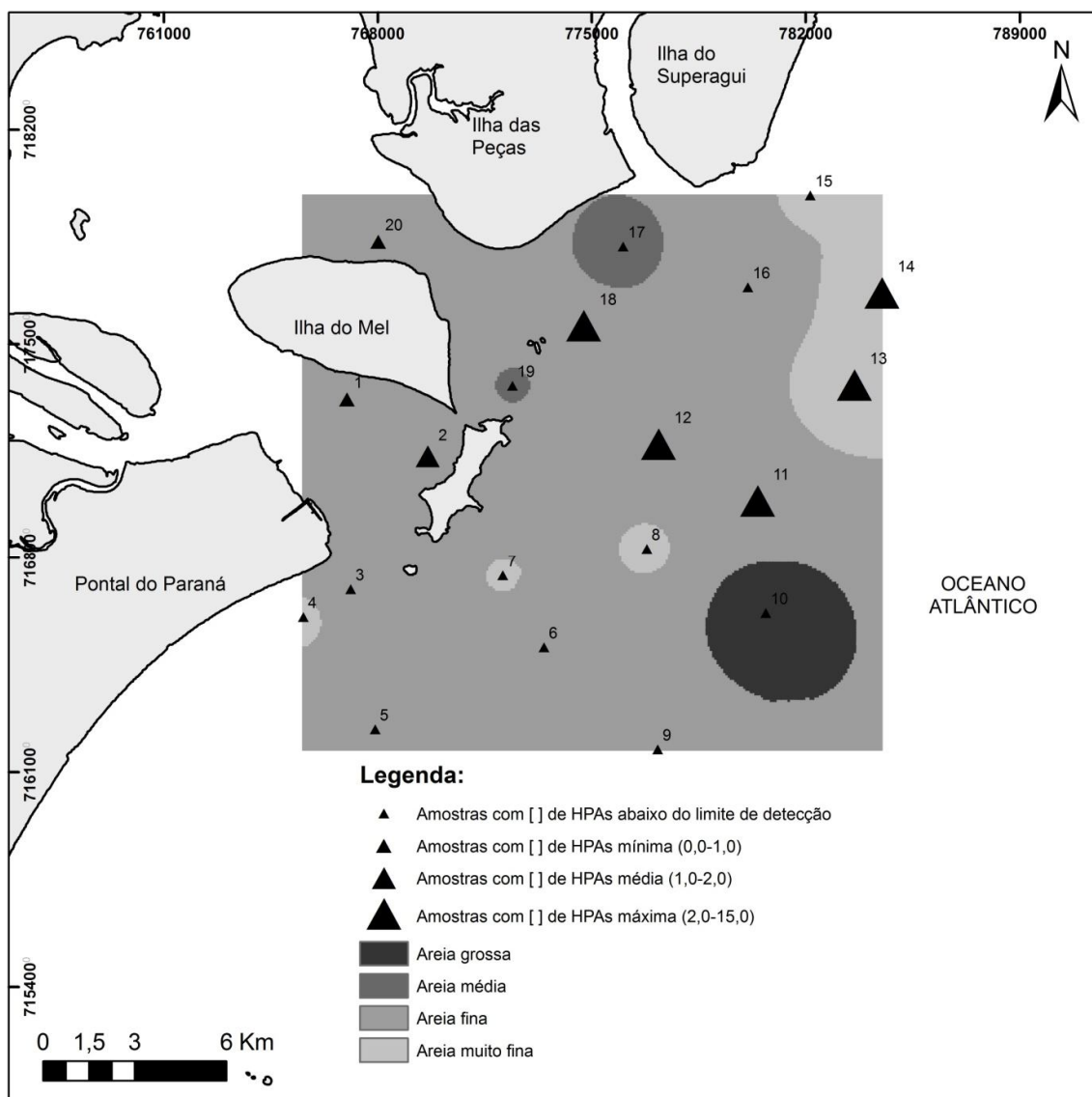


FIGURA 12: Variação das concentrações do Σ HPAs* por pontos amostrados. Fonte: LOGeo-CEM/UFPR, 2010.

Para a caracterização da qualidade dos sedimentos quanto à introdução dos HPAs, o valor do somatório de HPAs foi comparado com o nível estabelecido pela Agência Nacional de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (*EPA*), sendo 1684 ng.g⁻¹ para TEL e 16770 ng.g⁻¹ PEL.

O valor do TEL (*Threshold Effect Level*) representa a concentração mínima a qual são esperados efeitos deletérios à biota e o do PEL (*Probable Effect Level*) representa a concentração acima da qual é freqüentemente esperado efeito adverso na biota. Na faixa entre TEL e PEL situam-se valores nos quais ocasionalmente esperam-se tais efeitos (LONG *et al.*, 1995).

Assim, as concentrações de HPAs totais encontradas estiveram bem abaixo dos valores propostos pela *EPA* e não atingiram, portanto, o menor valor limite.

A relação entre os compostos contendo 2 – 3 anéis e 4 – 6 anéis pode fornecer informações quanto à origem (fonte predominante) destes HPAs nas amostras. Valores maiores que 1,00 para a razão $\Sigma 2-3/\Sigma 4-6$ indicam fonte predominantemente petrogênica e valores menores que 1,00 podem indicar maior contribuição de HPAs pirolíticos (WANG *et al.*, 1999).

Nos pontos #12, #13 #14 e #18, foi verificado o predomínio de HPAs de 4 - 6 anéis, indicado pelos baixos valores da razão $\Sigma 2-3/\Sigma 4-6$ (0,37 a 0,69) sugerindo aporte de hidrocarbonetos pirolíticos (WANG *et al.*, 1999), enquanto nas amostras #2 e #11, predominaram os HPAs de menor massa molecular (razão igual a 2,40 e 3,40, respectivamente) indicando hidrocarbonetos de origem petrogênica. Nas demais amostras, as concentrações estiveram abaixo do LD.

As fontes desses compostos para a área de estudo podem estar relacionadas às atividades portuárias (portos de Antonina e Paranaguá), realizadas na porção interna do CEP, drenagem fluvial, tráfego de navios e embarcações menores, lixões, queima de combustíveis fósseis e biomassa vegetal provenientes dos municípios que margeiam a região de estudo (YUNKER *et al.*, 2003; MANSUR, 2009).

Para distinção das fontes, YUNKER *et al.* (2002b) sugerem o uso de relações diagnósticas entre compostos de mesma massa molecular a partir de concentrações individuais de determinados HPAs como fenantreno, antraceno (M.M = 178), fluoranteno, pireno (M.M = 202), benzo(a)antraceno, criseno (M.M= 228), indeno[1,2,3-c,d]pireno, benzo(g,h,i)perileno (M.M = 276), fenantreno e metilfenantrenos com o objetivo de identificar as possíveis fontes de HPAs nos sedimentos marinhos (Tabela 7).

TABELA 7: PARÂMETROS DE AVALIAÇÃO UTILIZADOS PARA DISTINÇÃO DAS FONTES DE INTRODUÇÃO DE HPAS. O AUTOR (2010) ADAPTADO DE YUNKER *et al.*, 2002b.

PARÂMETROS DE AVALIAÇÃO	CRITÉRIOS	FONTES
Razão Ant/ Σ-178 Razão entre o antraceno e a soma dos isômeros de massa molecular 178 (fenantreno e antraceno)	0,00 – 0,10 0,10 – 0,20 > 0,20	- Introduções petrogênicas - Múltiplas fontes (petróleo e combustão) - Combustão (diferentes tipos)
Razão FI/ Σ-202 Razão entre o fluoranteno e a soma dos isômeros de massa molecular 202 (fluoranteno e pireno)	0,00 - 0,40 0,40 – 0,50 > 0,50	- Introduções petrogênicas - Combustão de petróleo e derivados - Combustão de biomassa vegetal e carvão
Razão BzA/ Σ-228 Razão entre o benzo(a)antraceno e a soma das concentrações dos isômeros de massa molecular 228 (benzo(a)antraceno e criseno)	0,00 – 0,20 0,20 – 0,35 > 0,35	- Introduções petrogênicas - Múltiplas fontes (petróleo e combustão) - Combustão (diferentes tipos)
Razão Ind/ Σ-276 Razão entre o indeno[1,2,3-c,d]pireno e a soma dos isômeros de massa molecular 276 (indeno[1,2,3-c,d]pireno e benzo(g,h,i)perileno)	0,00 – 0,20 0,20 – 0,50 > 0,50	- Introduções petrogênicas - Combustão de petróleo e derivados - Combustão de biomassa vegetal e carvão
C_o-fen/ Σ-(C_o+C₁)fens Associa a concentração do fenantreno (C _o) com a soma das concentrações dos metilfenantrenos (C ₁) e o isômero não-alquilado (fenantreno)	0,00 – 0,40 0,40 – 0,50 > 0,50	- Introduções petrogênicas - Combustão de petróleo e derivados - Combustão de biomassa vegetal e carvão

Os valores das razões entre o fluoranteno e os isômeros de mesma massa molecular 202 (fluoranteno e pireno) puderam ser calculadas apenas para os pontos #11, #12, #13 e #14 e entre o indeno[1,2,3-c,d]pireno e a soma dos isômeros de massa molecular 276 (indeno[1,2,3-c,d]pireno e benzo(g,h,i)perileno) apenas para o ponto #18, e indicaram, como fontes de HPAs para os sedimentos, a queima de carvão e biomassa vegetal.

A razão entre o benzo(a)antraceno e a soma das concentrações dos isômeros de massa molecular 228 (benzo(a)antraceno e criseno), obtidas apenas para os pontos #12 e #13, indicou combustão de diferentes tipos como fonte de HPAs para os sedimentos. Os valores das razões não foram obtidos para todos os pontos porque as concentrações dos compostos estiveram frequentemente abaixo do limite de detecção.

A porcentagem de perileno (concentração de perileno em relação ao total de HPAs não-substituídos) é um parâmetro utilizado para diferenciação das fontes da matéria orgânica para os sedimentos, nos quais valores acima de 10 são indicativos de fontes biogênicas (COLOMBO *et al.*, 1989; BAUMARD *et al.*, 1998; READMAN *et al.*, 2002).

Os valores da % perileno (38,1 – 100,0) sugerem aporte de matéria orgânica biogênica. Os altos valores encontrados para os pontos #1, #2, #14, #18 e #20 são possivelmente associados à introdução de precursores diagenéticos do perileno, como os provenientes dos manguezais localizados no entorno da baía de Paranaguá, sendo, portanto, matéria orgânica continental.

Apesar de indícios da presença de HPAs de origem antrópica relacionada às possíveis fontes destes compostos para a área de estudo (derrame de óleo, queima de combustíveis fósseis, atividades portuárias, tráfego de navios, *run off* continental, etc.) não foi verificada contaminação, pois os valores obtidos para o Σ HPAs são bastante inferiores aos encontrados em outras regiões consideradas impactadas como no porto de Boston nos EUA (7.300 a 358.000 ng.g⁻¹) (WANG *et al.*, 2001), no estuário de Santos, SP (80 a 42.390 ng.g⁻¹ e 22,6 a 68.130 ng.g⁻¹) (NISHIGIMA *et al.*, 2001; BÍCEGO *et al.*, 2006 respectivamente) e na Baía de Guanabara no RJ (83 a 2.427.277 ng.g⁻¹) (FARIAS *et al.*, 2008).

São valores da mesma ordem de grandeza encontrados por MUNIZ *et al.* (2006) na região costeira de Ubatuba, SP (0,16 a 18,4 ng.g⁻¹) e inferiores aos reportados por MEDEIROS *et al.* (2005) no estuário da Lagoa dos Patos, RS (38 a 11.779 ng.g⁻¹) por MANSUR (2009) na região próxima ao porto de Paranaguá, PR (44,6 a 121,5 ng.g⁻¹) e por FROEHNER *et al.* (2009b) na Baía de Paranaguá, PR (26,33 a 406,76 ng.g⁻¹).

6.3 AVALIAÇÃO DA ORIGEM E FONTE DE ESTERÓIDES

6.3.1. Esteróis fecais

O coprostanol, utilizado como indicador de matéria orgânica de origem fecal foi detectado em 40 % das amostras analisadas, porém as concentrações foram iguais ao LD do método ($0,01 \mu\text{g.g}^{-1}$) e inferior a $0,10 \mu\text{g.g}^{-1}$ indicando, portanto, não haver contaminação por esgotos nos sedimentos (WRITER *et al.*, 1995).

As concentrações de coprostanona variaram de <LD a $0,25 \mu\text{g.g}^{-1}$ sendo inferiores as reportadas por MARTINS *et al.*, 2010 na porção interior da baía de Paranaguá, PR (<LD a $0,60 \mu\text{g.g}^{-1}$). Outro esterol fecal, o epicoprostanol, não foi detectado (< LD) em nenhum dos pontos da área de estudo (Tabela 8).

Os valores das concentrações de coprostanol são da mesma ordem de grandeza dos reportados por MARTINS *et al.* (2010) em locais inseridos no Complexo Estuarino de Paranaguá, como a Baía de Pinheiros, PR (<LD a $0,01 \mu\text{g.g}^{-1}$) e Baía das Laranjeiras, PR (<LD a $0,017 \mu\text{g.g}^{-1}$), por MUNIZ *et al.* (2006) na Baía de Ubatuba, SP ($0,03$ a $0,27 \mu\text{g.g}^{-1}$) e por CARREIRA *et al.* (2009) na Baía de Sepetiba, RJ ($0,01$ a $0,42 \mu\text{g.g}^{-1}$), locais considerados livres de contaminação por esgotos. As concentrações obtidas foram bastante inferiores às encontrados por READMAN *et al.* (2005) no Mar Negro, Rússia ($0,54$ a $5,4 \mu\text{g.g}^{-1}$) e por MUDGE *et al.* (1997) na Ilha Barreira Ria Formosa, Portugal ($0,10$ a $41,8 \mu\text{g.g}^{-1}$), locais considerados contaminados devido à elevada introdução de esgotos.

Ainda, quando comparadas com outros locais na costa brasileira, as concentrações de coprostanol na desembocadura do CEP foram bem menores que as encontrados na Baía de Guanabara, RJ ($40,0 \mu\text{g.g}^{-1}$) – (próximo ao rio Iguaçu) (CARREIRA *et al.*, 2004), no rio Capibaribe, PE (média= $3,03 \pm 2,30 \mu\text{g.g}^{-1}$) (FERNANDES *et al.*, 1999) e na Baía de Santos, SP ($8,51 \mu\text{g.g}^{-1}$ – próximo ao emissário submarino) (MARTINS *et al.*, 2008a). Esses locais apresentam altos valores de coprostanol possivelmente associados ao grande aporte de esgoto proveniente de cidades com população superior a 1 milhão de habitantes.

TABELA 8: CONCENTRAÇÕES DE ESTERÓIS FECAIS, EM $\mu\text{g.g}^{-1}$ E PARÂMETROS DE AVALIAÇÃO QUANTO À CONTAMINAÇÃO POR ESGOTOS.<LD: ABAIXO DO LIMITE DE DETECÇÃO; NC¹: COPROSTANOL<LD; NC²: COLESTANOL<LD.

Esteróis fecais ($\mu\text{g.g}^{-1}$)	#1	#2	#3	#4	#5	#6	#7	#8	#9	#10	#11	#12	#13	#14	#15	#16	#17	#18	#19	#20
coprostanol	0,01	0,01	0,01	< LD	< LD	0,01	0,01	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	0,01	0,01	< LD	0,01	< LD
epicoprostanol	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
coprostanona	0,04	0,05	< LD	0,02	0,04	0,02	0,02	0,03	0,02	0,02	< LD	< LD	< LD	0,07	< LD	< LD	< LD	0,25	< LD	0,05
Parâmetros de avaliação																				
coprostanol/(coprostanol+colestanol)	0,08	0,07	NC ²	NC ¹	NC ¹	0,33	0,33	NC ¹	NC ¹	NC ¹	NC ¹	NC ¹	NC ¹	NC ¹	NC ¹	0,5	NC ²	NC ¹	0,50	NC ¹
coprostanol/colesterol	0,03	0,02	1,00	NC ¹	NC ¹	0,11	0,10	NC ¹	NC ¹	NC ¹	NC ¹	NC ¹	NC ¹	NC ¹	NC ¹	0,05	0,14	NC ¹	0,11	NC ¹

Como não é consensual a utilização apenas da concentração de coprostanol como indicador da contaminação por esgotos, complementarmente, alguns autores sugerem a utilização de razões entre os diferentes esteróis, para confirmar a ausência de contaminação fecal na região estudada (Tabela 9).

TABELA 9: CRITÉRIOS UTILIZADOS PELOS REFERIDOS AUTORES PARA DISTINÇÃO ENTRE A MATÉRIA ORGÂNICA DE ORIGEM ANTRÓPICA E NATURAL.

PARÂMETROS DE AVALIAÇÃO	CRITÉRIOS	FONTES	REFERÊNCIA
coprostanol	$< 0,10 \mu\text{g.g}^{-1}$	Naturais	WRITER <i>et al.</i> , 1995; GONZÁLEZ-OREJA <i>et al.</i> , 1998
	$0,10 - 0,50 \mu\text{g.g}^{-1}$	Requer confirmação	
	$> 0,50 \mu\text{g.g}^{-1}$	Introdução de esgotos	
coprostanol/(coprostanol+colestanol)	$< 0,30$	Naturais	GRIMALT <i>et al.</i> , 1990
	$0,30 - 0,70$	Requer confirmação	
	$> 0,70$	Introdução de esgotos	
coprostanol/colesterol	$> 0,2$	Introdução de esgotos	MUDGE <i>et al.</i> , 1997

A razão coprostanol/(coprostanol+colestanol) indicou matéria orgânica natural nos sedimentos dos pontos #1 e #2 (0,08 e 0,07 respectivamente). Enquanto que para os pontos #6, #7, #16 e #19, os valores, estiveram entre 0,33 e 0,50, ainda abaixo do limite estabelecido para contaminação fecal ($> 0,70$) (GRIMALT *et al.*, 1990).

Ainda, a razão coprostanol/colesterol também foi utilizada para avaliação do aporte de esgotos na região de estudo. Os valores desta razão variaram de 0,02 a 0,14 para os pontos #1, #2, #6, #7, #16, #17 e #19, indicando ausência de material fecal (MUDGE *et al.*, 1997). Embora, o ponto #3 tenha apresentado um valor alto desta razão (1,00), isso se deve a baixa concentração de colesterol ($0,01 \mu\text{g.g}^{-1}$) e não deve ser interpretado como um local contaminado por esgotos.

6.3.2 Esteróis associados a fontes biogênicas

O somatório do total de esteróis (Σ esteróis*) variou de 0,07 a 7,89 $\mu\text{g.g}^{-1}$ (#3 e #18 respectivamente) (Tabela 10). As maiores concentrações foram observadas tanto na desembocadura sul (#1 e #2) quanto na norte (#18 e #20), sendo que nestes dois últimos pontos foram encontradas maiores porcentagens de sedimentos finos. Sobre a plataforma rasa, nos demais pontos, as concentrações foram relativamente menores excetuando-se o ponto #14 onde também há maior porcentagem de sedimentos finos (Figura 13).

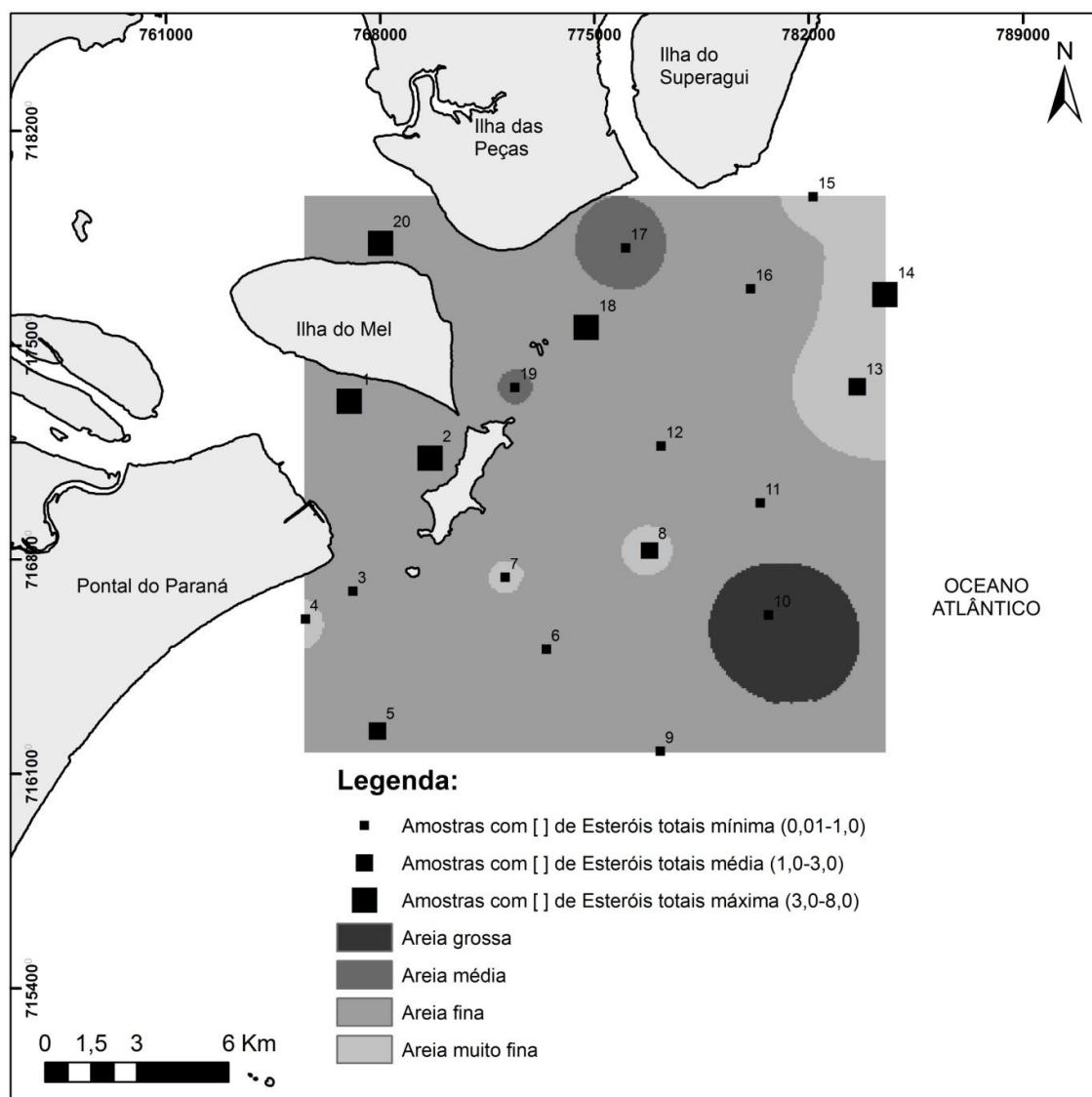


FIGURA 13: Variação das concentrações do Σ esteróis* por pontos amostrados. Fonte: LOGeo-CEM/UFPR, 2010.

TABELA 10: CONCENTRAÇÕES DOS ESTERÓIS ANALISADOS EM $\mu\text{g.g}^{-1}$ E PARÂMETROS DE AVALIAÇÃO DA ORIGEM E TRANSFORMAÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA. <LD: ABAIXO DO LIMITE DE DETECÇÃO; NC²: COLESTANOL<LD; NC³: SITOSTANOL<LD; NC⁴: SITOSTEROL<LD; NC⁵:CAMPESTEROL <LD; Σ ESTERÓIS*: NÃO INCLUI COPROSTANONA. *CONTINUA*.

Esteróides ($\mu\text{g.g}^{-1}$)	#1	#2	#3	#4	#5	#6	#7	#8	#9	#10	#11	#12	#13	#14	#15	#16	#17	#18	#19	#20
dehidrocolesterol ($27\Delta^{5,22E}$)	0,15	0,16	< LD	0,01	0,02	0,01	0,02	0,06	0,02	0,02	0,09	0,1	0,13	0,3	0,06	0,04	0,02	0,65	0,01	0,51
dehidrocolestanol ($27\Delta^{22E}$)	0,02	0,01	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	0,01	0,03	< LD	< LD	< LD	0,07	< LD	0,05
colesterol ($27\Delta^5$)	0,30	0,65	0,01	0,12	1,29	0,09	0,1	0,29	0,13	0,13	0,17	0,27	0,41	0,74	0,25	0,2	0,07	0,54	0,09	0,65
colestanol ($27\Delta^0$)	0,12	0,14	< LD	0,02	0,05	0,02	0,02	0,06	0,03	0,03	0,02	0,03	0,09	0,23	0,03	0,01	< LD	0,15	0,01	0,26
brassicasterol ($28\Delta^{5,22E}$)	0,28	0,71	0,01	0,06	0,13	0,03	0,05	0,13	0,09	0,09	0,05	0,06	0,16	0,51	0,07	0,03	0,02	0,3	0,04	0,3
brassicastanol ($28\Delta^{22E}$)	0,09	0,12	< LD	0,01	0,02	< LD	0,01	0,04	0,02	0,02	0,01	0,01	0,05	0,14	0,02	< LD	< LD	0,24	0,01	0,22
campesterol ($28\Delta^5$)	0,25	0,43	< LD	0,05	0,19	0,03	0,07	0,17	0,08	0,11	0,06	0,06	0,2	0,6	0,08	0,03	0,02	1,6	0,06	0,55
campestanol ($28\Delta^0$)	0,14	0,11	0,01	0,02	0,03	0,01	0,02	0,05	0,03	0,03	0,03	0,03	0,09	0,21	0,04	0,02	0,02	0,2	0,05	0,41
stigmasterol ($29\Delta^{5,22E}$)	0,24	0,32	0,01	0,03	0,07	0,02	0,03	0,09	0,05	0,05	0,03	0,03	0,11	0,14	0,04	0,02	0,02	1,91	0,04	0,47
stigmastanol ($29\Delta^{22E}$)	0,05	0,04	< LD	0,01	0,01	0,01	0,01	0,03	0,02	0,02	< LD	< LD	0,02	0,18	< LD	< LD	< LD	0,45	< LD	0,09
sitosterol ($29\Delta^5$)	0,29	0,42	< LD	0,05	0,10	0,03	0,05	0,13	0,07	0,09	0,04	0,05	0,18	0,64	0,05	0,03	0,03	0,37	0,04	0,77
sitostanol($29\Delta^0$)	0,22	0,18	< LD	0,02	0,03	0,01	0,02	0,06	0,02	0,03	0,02	0,02	0,12	0,4	0,02	< LD	< LD	0,51	0,02	0,61
dinosterol ($30\Delta^{22}$)	0,97	0,85	0,02	0,05	0,08	0,03	0,06	0,2	0,06	0,07	0,08	0,06	0,34	1,28	0,07	0,03	0,03	0,9	0,08	2,12

Parâmetros de Avaliação																				
Σesteróis*	3,13	4,15	0,07	0,45	2,02	0,30	0,47	1,31	0,62	0,69	0,60	0,72	1,91	5,40	0,73	0,42	0,24	7,89	0,46	7,01
colestanol/colesterol (27Δ ⁰ / 27Δ ⁵)	0,40	0,22	NC ²	0,17	0,04	0,22	0,20	0,21	0,23	0,23	0,12	0,11	0,22	0,31	0,12	0,05	NC ²	0,28	0,11	0,40
sitostanol/sitosterol (29Δ ⁰ / 29Δ ⁵)	0,76	0,43	NC ^{3,4}	0,40	0,30	0,33	0,40	0,46	0,29	0,33	0,50	0,40	0,67	0,63	0,40	NC ³	NC ³	1,37	0,50	0,79
razão campesterol (28Δ ⁵) :	1,00	1,00	< LD	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
estigmasterol (29Δ ^{5,22E}):	0,96	0,74	NC ⁵	0,60	0,37	0,67	0,43	0,53	0,63	0,45	0,50	0,50	0,55	0,23	0,50	0,67	1,00	1,19	0,67	0,85
sitosterol (29Δ ⁵)	1,16	0,98	NC ⁵	1,00	0,53	1,00	0,71	0,76	0,88	0,82	0,67	0,83	0,90	1,07	0,63	1,00	1,50	0,23	0,67	1,40

A análise individual dos compostos por pontos mostra maior contribuição de esteróis presentes em organismos marinhos (colesterol, dinosterol e brassicasterol) quando comparados aos demais cujas origens podem ser terrestres e marinhas (campesterol, estigmasterol e sitosterol), evidenciando a importância de fontes naturais marinhas para os sedimentos.

O colesterol foi encontrado nos sedimentos da região de estudo em maiores quantidades tanto na plataforma rasa (nos pontos onde há maior porcentagem de silte+argila) quanto na porção mais interna da baía (nas duas desembocaduras) mostrando que há uma ampla distribuição de organismos planctônicos que acabam sendo transportados estuário adentro pelas correntes (Figura 14).

A comunidade fitoplanctônica da plataforma do Paraná é formada por associação costeira, composta por espécies neríticas eurihalinas e diatomáceas bêmicas ressuspendidas. Foram encontradas cianobactérias (*Trichodesmium*), diatomáceas (*Skeletonema costatum*, *Chaetoceros* sp., *Navicula* sp, *Melosira* sp, *Coscinodiscus* sp, etc.) e dinoflagelados. A comunidade de macroalgas é composta por algas vermelhas como: *Bostrychia*, *Caloglossa* e *Catenella*. O zooplâncton (espécies estuarinas e marinho-estuarinas) é dominado por copépodes (*Acartia tonsa*, *O. oswaldocruzi*, *A. lilljeborgi*, *P. acutus* e *O. hebes*) que podem constituir importantes fontes de colesterol para os sedimentos da área (BRANDINI *et al.*, 1996; LANA *et al.*, 2001).

FERNANDES (1992) verificou a presença de *blooms* de *Phaeocystis* sp, logo após um *bloom* de diatomáceas na região costeira do litoral do Paraná. A *Phaeocystis* sp é uma microalga primnesiófitas, possível fonte de brassicasterol para os sedimentos, assim como as diatomáceas (VOLKMAN, 1986; MUDGE *et al.*, 1999). Já os dinoflagelados, apesar de menos abundantes do que os outros grupos, constituem-se como possível fonte de dinosterol uma vez que, também foram encontrados na plataforma paranaense

O sitosterol também pode ser encontrado em plantas superiores, contudo, a distribuição desse composto foi semelhante à encontrada para o colesterol e dinosterol (Figura 15), de origem tipicamente marinha, o que sugere a importância de fontes autóctones de sitosterol para a região. (VOLKMAN, 1986; MUDGE *et al.*, 1999).

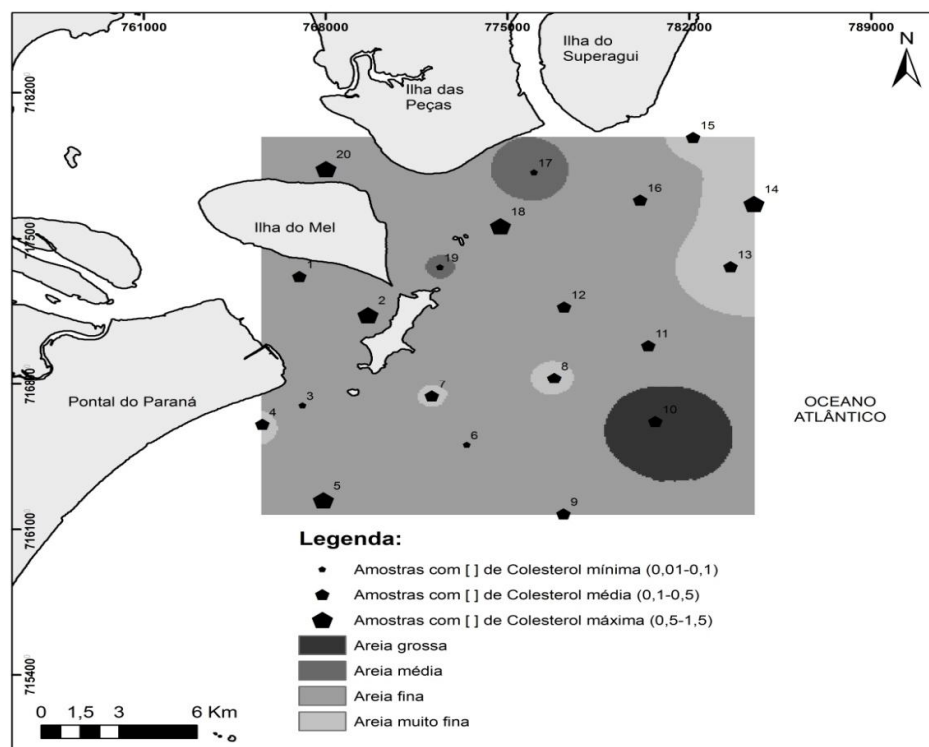


FIGURA 14: Variação das concentrações de colesterol por pontos amostrados. Fonte: LOGeo-CEM/UFPR, 2010.

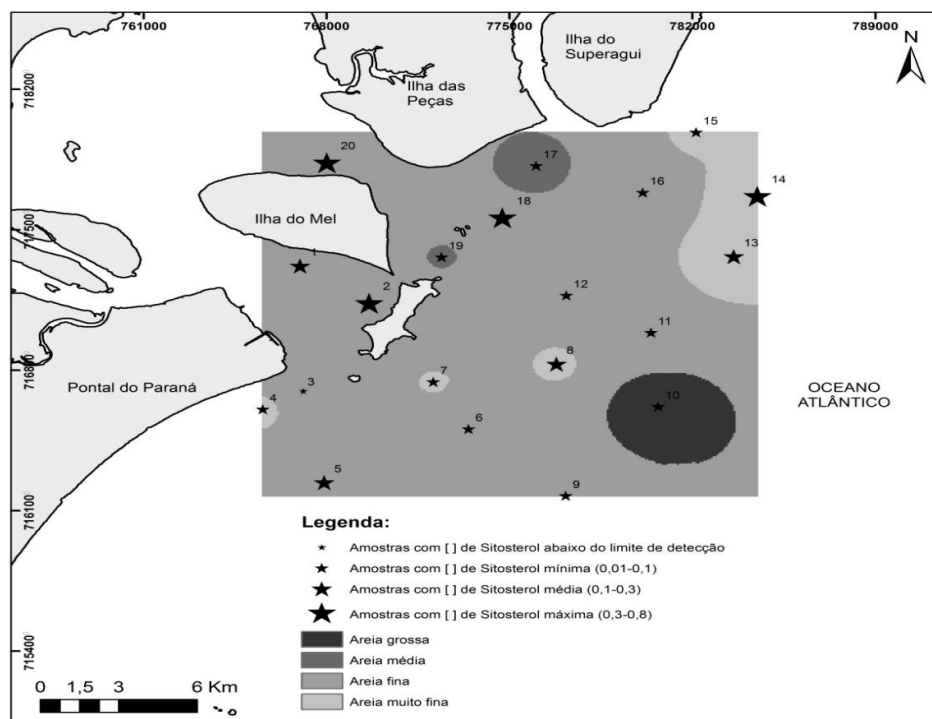


FIGURA 15: Variação das concentrações de sitosterol por pontos amostrados. Fonte: LOGeo-CEM/UFPR, 2010.

Como os esteróis não insaturados podem ser formados nos sedimentos marinhos como resultado da redução bacteriana de esteróis, ou ainda, pela hidrogenação bacteriana de moléculas parentais, estes compostos são utilizados na caracterização de processos de degradação e preservação da matéria orgânica sedimentar (GAGOSIAN *et al.*, 1980; JENG *et al.*, 2001).

Neste trabalho foram utilizadas as razões coestanol/colesterol (JENG *et al.*, 1996) e sitostanol/sitosterol (MUDGE *et al.*, 1999) as quais, altos valores sugerem transformações diagenéticas (hidrogenação do composto parental por ação bacteriana).

Ainda, a utilização de razões entre os esteróis parentais e seus isômeros saturados permite avaliar o caráter óxico/anóxico dos sedimentos, pois a presença dos esteróis saturados indica processos de redução bacteriana da matéria orgânica (VOLKMAN, 2005; WAKEHAM *et al.*, 2006).

Com exceção do ponto #18, (cujo valor da razão sitostanol/sitosterol foi maior do que 1,0), os valores das razões coestanol/colesterol e sitostanol/sitosterol para os demais pontos calculados, foram inferiores sugerindo ausência de transformações diagenéticas (MUDGE *et al.*, 1999; JENG *et al.*, 1996). Isso é um indicativo de que a matéria orgânica presente no sedimento superficial analisado sofreu pouca ou nenhuma transformação na coluna d'água durante a deposição, bem como após sua incorporação ao fundo marinho. Os valores de ambas as razões sugerem que por toda a região de estudo o sedimento apresenta caráter óxido, ou seja, há um quadro de deposição de matéria orgânica fresca (Figuras 16 e 17) (WAKEHAM *et al.*, 2006; COSTA *et al.*, 2010).

VOLKMAN (1986) sugere a razão campesterol:estigmasterol:sitosterol para distinção da origem da matéria orgânica. Estes esteróis são frequentemente associados à matéria orgânica terrestre embora também possam ser produzidos por organismos marinhos. Assim, sedimentos contendo matéria orgânica de origem terrestre irão apresentar valores próximos a 1,0 / 1,6 / 6,6 ou 1,0 / 1,4 / 4,0 uma vez que algas marinhas apresentam menores quantidades de stigmasterol e campesterol. Valores inferiores a esses são indicativos, portanto, de fontes marinhas desses esteróis para o sedimento (COSTA *et al.*, 2010).

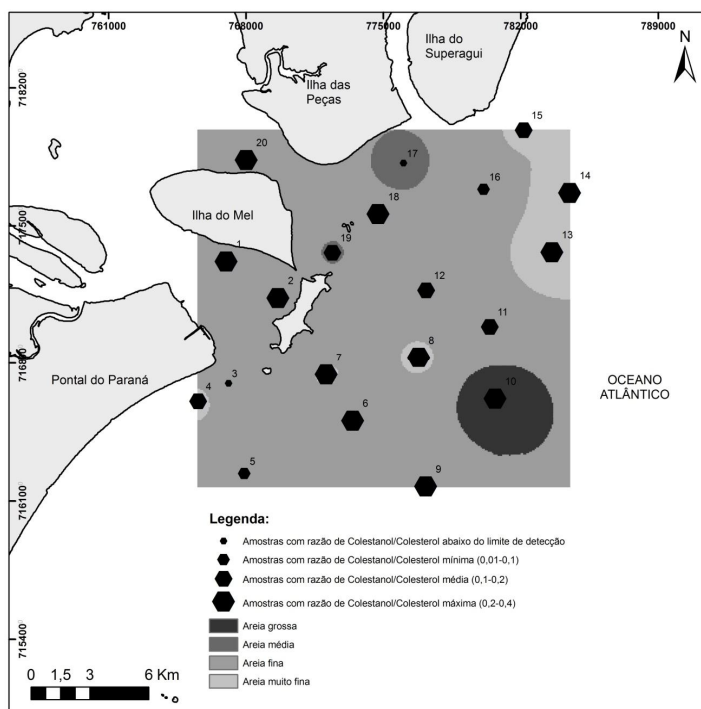


FIGURA 16: Valores da razão colestanol/colesterol por pontos amostrados. Fonte: LOGeo-CEM/UFPR, 2010.

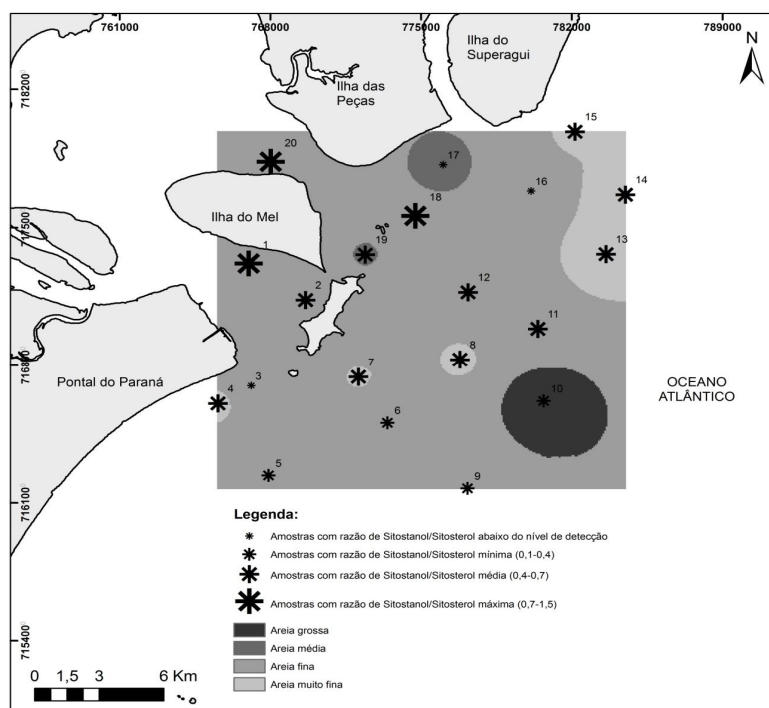


FIGURA 17: Valores da razão sitostanol/sitosterol por pontos amostrados. Fonte: LOGeo-CEM/UFPR, 2010.

Assim, a relação campesterol:estigmasterol:sitosterol sugere fontes marinhas de esteróis possivelmente associadas aos organismos planctônicos (primnesiófitas (*Phaeocystis* sp), diatomáceas (*S. costatum*, *Chaetoceros* sp., *Navicula* sp, *Melosira* sp, *Coscinodiscus* sp) e cianobactérias (*Trichodesmium*)) (BRANDINI *et al.*, 1996; LANA *et al.*, 2001). Em todos os pontos os valores estiveram abaixo daqueles propostos por VOLKMAN (1986) quando relacionados à plantas vasculares, exceto para o ponto #3 no qual não foi obtido devido à concentração do campesterol estar abaixo do limite de detecção.

7 CONCLUSÃO

A avaliação dos aportes naturais e antrópicos nos sedimentos da desembocadura do estuário possibilitou compreender quais as fontes e origem da matéria orgânica e, conseqüentemente, a identificação, concentração e distribuição, dos compostos ali presentes.

Os níveis das concentrações do somatório dos n-alcanos e HPAs indicam que a região da plataforma rasa paranaense não recebe aporte significativo de material de origem antrópica, apesar de as razões diagnósticas envolvendo n-alcanos e alcanos isoprenóides sugerirem presença de material petrogênico e os HPAs estarem relacionados à combustão (tanto de biomassa vegetal quanto de combustíveis fósseis). Também não foi verificado aporte de esgoto urbano uma vez que as concentrações de coprostanol foram baixas.

A área recebe material de origem terrestre natural cuja fonte, possivelmente, está relacionada às florestas de manguezal constituídas de plantas superiores (*R. mangle* e *A. schaueriana*) responsáveis pela introdução de hidrocarbonetos de tal origem. Há também contribuição de matéria orgânica natural marinha proveniente de organismos planctônicos mesmo em pontos localizados mais internamente (#1, #2 e #20). Isto pode ser explicado, pelo fato desses organismos e/ou sedimentos que contém compostos adsorvidos, serem transportados estuário adentro (até o limite da área de estudo onde foi possível a análise) ou ainda pela presença de espécies de organismos zooplanctônicos marinho-estuarinos que habitam este ambiente de transição, e por isso a presença de esteróis biogênicos marinhos numa região que não é estritamente marinha.

A presença dos hidrocarbonetos alifáticos ou dos esteróis biogênicos permite a distinção das fontes (marinha ou terrestre). Porém, neste estudo, a avaliação das fontes e origem da matéria orgânica natural foi possível através da identificação de hidrocarbonetos alifáticos específicos (proveniente de plantas superiores) e esteróis biogênicos (provenientes de organismos marinhos) demonstrando a importância da utilização conjunta de ambos os marcadores na interpretação dos resultados, uma vez que os hidrocarbonetos alifáticos não indicaram fontes marinhas e os esteróis não indicaram fontes terrestres.

Comparativamente à desembocadura sul, foram obtidas maiores concentrações dos marcadores orgânicos em pontos localizados na desembocadura norte no quadrante nordeste, sobre a plataforma rasa. Esse fato pode ser explicado pela granulometria dos pontos #13, #14, #18 e #20 (que apresentaram maior porcentagem de sedimentos finos), mas também, pode estar relacionado ao transporte, paralelo à costa, proporcionado pela deriva longitudinal. Na maré vazante, a matéria orgânica advinda do interior do estuário, atinge a plataforma rasa, e então, pode se depositar nas regiões mais próximas à desembocadura ou ser transportada na direção norte, onde foram verificadas as maiores concentrações de compostos provenientes de fontes continentais.

Ressalta-se também que, como há descarte de material dragado do interior do estuário nas imediações dos pontos #9 e #10, é possível que os compostos orgânicos presentes naqueles sedimentos também sejam transportados em direção à plataforma rasa, ou seja, a área de descarte pode ser considerada importante fonte de hidrocarbonetos provenientes das atividades humanas, que carregados pelas correntes, depositam-se na desembocadura norte e à nordeste dela.

As forças oceanográficas e hidrodinâmicas transportam os compostos para regiões distantes das fontes contribuindo tanto para a diluição do material lançado (despejo de efluentes, atividades portuárias e drenagem) no CEP, como para a distribuição da matéria orgânica de origem biogênica terrestre/marinha encontrada nos sedimentos da desembocadura, reflexo do aporte significativo dos hidrocarbonetos constituintes das plantas superiores dos manguezais e organismos marinhos fitoplanctônicos (dinoflagelados e diatomáceas) e zooplanctônicos (copépodes).

A porção interna do CEP é caracterizada pela maior presença de atividades antrópicas onde ocorre despejo de efluentes, atividades portuárias e urbanas e drenagem fluvial. Como a região de estudo não apresentou contaminação (baixos níveis de hidrocarbonetos do petróleo e coprostanol em comparação com outros locais considerados contaminados) pode-se hipotetizar que o aporte destas substâncias no CEP é pouco significativo, sendo encontradas em concentrações maiores nos sedimentos próximos de suas fontes.

8. COSIDERAÇÕES FINAIS

O conhecimento das comunidades fito e zooplanctônicas na região da desembocadura do CEP e áreas adjacentes através da coleta de amostras de água (simultaneamente à obtenção de amostras de sedimentos) seria ferramenta útil a ser utilizada neste trabalho, pois permitiria a integração entre os dados das concentrações de esteróis biogênicos e suas respectivas fontes locais presentes na coluna d'água.

Dados recentes relacionados ao despejo do material dragado (análise dos compostos orgânicos e conhecimento sobre a direção e sentido do transporte das correntes naquele local) poderiam também ser incorporados na interpretação das hipóteses aqui levantadas, permitindo corroborá-las/refutá-las.

Este trabalho produziu dados inéditos da região de desembocadura do CEP referentes às concentrações de hidrocarbonetos e esteróis permitindo a identificação das fontes e origem da matéria orgânica nos sedimentos superficiais. Estes dados (*background*) podem ser utilizados no gerenciamento costeiro e na tomada de ações preventivas em casos de derrames de materiais perigosos (petróleo, fertilizantes e produtos químicos) no interior da baía de Paranaguá, uma vez que, ao atingir a plataforma rasa as substâncias possivelmente serão transportadas na direção norte acumulando-se nos sedimentos das áreas localizadas no sentido N-S.

9. BIBLIOGRAFIA

ABESSA, D. M. S.; AMBROZEVICIUS, A. P. (2004). **Poluição Aquática**. Programa de Educação Ambiental. Comitê de Bacia Hidrográfica da Baixada Santista. Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho/UNESP.

ABOUL-KASSIM, T. A. T.; SIMONEIT, B. R. T. (1996). Lipid geochemistry of surficial sediments from the coastal environment of Egypt. I. Aliphatic hydrocarbons – characterization and sources. **Marine Chemistry** 54, 135-158.

ADAMS, W. J.; KIMERLE, R. A.; BARNETT J. W. (1992). Sediment quality and aquatic life assessment. **Environmental Science and Technology** 26, 1865-1875.

ANGULO, R. J. (1999). Morphological characterization of the tidal deltas on the coast of the State of Paraná. *Anais da Academia Brasileira de Ciências* 71, 935-959.

AZEVEDO, D. A. (2003). A preliminary investigation of the polar lipids in recent tropical sediments from aquatic environments at Campos dos Goytacazes, Brazil. **Journal of Brazilian. Chemical. Society** 14, 97-106.

BAUMARD, P.; BUDZINSKI, H.; MICHON, Q.; GARRIGUES, P.; BURGEOT, T.; BELLOCQ, J. (1998). Origin and bioavailability of PAHs in the Mediterranean Sea from mussel and sediment records. **Estuarine, Coastal and Shelf Science** 47, 77-90.

BÍCEGO, M. C.; TANIGUCHI, S.; YOGUI, G. T.; MONTONE, R. C.; SILVA, D. A. M. D.; LOURENÇO, R. A.; MARTINS, C. C.; SASAKI, S. T.; PELLIZARI, V. H.; WEBER, R. R. (2006). Assessment of contamination by polychlorinated biphenyls and aliphatic and aromatic hydrocarbons in sediments of the Santos and São Vicente Estuary System, São Paulo, Brazil. **Marine Pollution Bulletin** 52, 1804-1816.

BIGARELLA, J. J.; BECKER, R. D.; MATOS, D. J.; WERNER, A. (1978). A Serra do Mar e a Porção Oriental do Estado do Paraná. Secretaria de Estado do Planejamento, Governo do Paraná. 248 p.

BLUMER, M.; GUILARD R. R.; CHASE. T. (1971). Hydrocarbons in marine phytoplankton. **Marine Biology** 8, 183-189.

BONETTI-FILHO, J. (1996). Sensoriamento remoto aplicado à análise de ambientes costeiros compactados - Avaliação metodológica: Baixada Santista. Tese (Doutorado). Faculdade de Filosofia, Letras e Ciências Humanas, Universidade de São Paulo, São Paulo, 260p.

BOULOUBASSI, I.; SALIOT, A. (1993). Investigation of anthropogenic and natural organic inputs in estuarine sediments using hydrocarbon markers (NAH, LAB, PAH). **Oceanologica Acta** 16, 145-161.

BOURBONNIERE, R. A.; TELFORD, S. L.; ZIOLKOWSKI, A.; LEE, J.; EVANS, M. S.; MEYERS, P. A. (1997). Biogeochemical marker profiles in cores of dated sediments from large North american lakes., R.P. Eganhouse (eds.). pp. 133-150.

BRANDINI, F. P.; FERNANDES, L. F. (1996). Microalgae of the continental shelf off Paraná state, southeastern Brazil: a review of studies. **Revista Brasileira de Oceanografia** 44, 69-80.

BRAUN, J. F. M., (2006). **Uso de esteróides na avaliação de aportes antrópicos e naturais da matéria orgânica no Complexo Estuarino de Paranaguá**. Tese (Mestrado em Oceanografia). Programa de Pós-Graduação em Oceanografia Física, Química e Geológica, Fundação Universidade Federal do Rio Grande, Rio Grande, Rio Grande da Sul, Brasil.

BURNS, D. T.; DANZER, K.; TOWNSHEND, A. (2001). Recommendation for the use of the term "recovery" in analytical procedures (technical report). [S.l]: IUPAC, 5 p.

CAMARGO, M. G. (2006). *SysGran*: um sistema de código aberto para análises granulométricas do sedimento. **Revista Brasileira de Geociências** 36, 371-378.

CARVER, R. E. (1971). Settling analysis. In: Procedures in sedimentary petrology. Wiley - Interscience, New York, 427-452.

CARREIRA, R. S.; WAGENER, A. L. R.; READMAN, J. W. (2004). Sterols as markers of sewage contamination in a tropical urban estuary (Guanabara Bay, Brazil): space–time variations. **Estuarine, Coastal and Shelf Science** 60, 587–598.

CARREIRA, R. S.; RIBEIRO, P.V.; SILVA, C. E. M.; FARIAS, C. O. (2009). Hidrocarbonetos e esteróis como indicadores de fontes e destino de matéria orgânica em sedimentos da Baía de Sepetiba, Rio de Janeiro. **Química Nova** [online], vol.32, n.7, pp. 1805-1811.

CESCHIM, L. M. M. (2010). **Estudo das variações temporais no aporte de material orgânica sedimentar das ilhas Deception e Pinguim, península Antártica: uma aplicação dos esteróis como marcadores de processos geoquímicos**. Dissertação (Tese de Mestrado em Geologia em Biogeoquímica e Poluição Marinha), Curso de pós-graduação em Sistemas Costeiros e Oceânicos. Centro de Estudos do Mar. Universidade Federal do Paraná, Paraná.

CITAC/EURACHEM GUIDE, (2002). Guide to Quality in Analytical Chemistry.

CLARK, R. B. (2001). **Marine Pollution**. Oxford University Press, USA. 248 p.

COMBI, T. (2009). **Bifenilas Policloradas (PCBs) em colunas sedimentares da Baía de Paranaguá, PR**. 49 f. Monografia (Bacharelado em Oceanografia) – Centro de Estudos do Mar, Setor de Ciências da Terra, Universidade Federal do Paraná, Curitiba.

COLOMBO, J. C.; PELLETIER E.; BROCHU C.; KHALIL M.; CATOGGIO J. A. (1989). Determination of hydrocarbon sources using n-alkane and polyaromatic hydrocarbon distribution indexes. Case study: Rio de la Plata Estuary, Argentina. **Environmental Science & Technology** 23, 888-894.

COSTA, P. G. (2009). **Determinação das principais fontes de hidrocarbonetos alifáticos e HPAs em tesmunchos sedimentares do Complexo Estuarino de Paranaguá (PR) através de marcadores moleculares**. Tese (Doutorado em Oceanografia). Programa de Pós-Graduação em Oceanografia Física, Química e Geológica, Fundação Universidade Federal do Rio Grande, Rio Grande, Rio Grande da Sul, Brasil.

COSTA, T. F. F.; ARAÚJO, M. P.; KNOPPERS, B. A.; CARREIRA, R. S. (2010). Sources and Distribution of Particulate Organic Matter of a Tropical Estuarine-Lagoon System from NE Brazil as Indicated by Lipid Biomarkers. **Aquatic Geochemistry**.

CRIPPS, G. C. (1989). Problems in the identification of anthropogenic hydrocarbons against natural background levels in Antarctic. **Antarctic Science** 1, 307-312.

DARLING, P. S.; FAKSNESS, L. G.; HANSEN, A. B.; STOUT, S. A. (2002). Improved and Standardized Methodology for Oil Spill Fingerprinting. **Environmental Forensics** 3, 263-278.

EGANHOUSE, R. P. (1997). Molecular markers and environmental organic geochemistry: An overview., R.P. Eganhouse (eds.). pp. 1-20.

EGLINTON, G.; HAMILTON R.J. (1967). Leaf epicuticular waxes. **Science** 156, 1322-1334.

ENGEMIN (2004). Obras de ampliação e modernização da estrutura portuária da administração dos Portos de Paranaguá e Antonina (EIA/RIMA). Associação dos Portos de Paranaguá e Antonina (APPA), Paranaguá, PR

FARIAS, C.O.; HAMACHER, C.; WAGENER, A. L. R.; SCOFIELD, A. L. (2008). Origin and degradation of hydrocarbons in mangrove sediments (Rio de Janeiro, Brazil) contaminated by an oil spill. **Organic Geochemistry** 39, 289-307.

FERNANDES, M. B.; SICRE, M. A.; CARDOSO, J. N.; MACEDO, S. J. (1999). Sedimentary 4-desmethyl sterols and n-alkanols in an eutrophic urban estuary, Capibaribe, Brazil. **Science of The Total Environmental** 231, 1-16.

FERNANDES, L. F. (1992). Variação sazonal do fitoplâncton e parâmetros hidrográficos em uma estação costeira de Paranaguá - Paraná. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal do Paraná, Depto de Botânica. 93p.

FIGUEIREDO, L. H. M. (1999). Investigação das contribuições orgânicas antrópicas e naturais em sedimentos costeiros utilizando-se hidrocarbonetos marcadores. Tese (Doutorado). Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Química, 149 p.

FROEHNER, S.; MACENO, M. (2009a). Assessment of bioaccumulation of biphenyls in the trophic chain of a coastal area of Parana, Brazil. **Environmental Monitoring and Assessment** 164, 189-198.

FROEHNER, S.; MACENO, M.; DA LUZ, E. C.; SOUZA, D. B.; MACHADO, K. S. (2009b). Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in marine sediments and their potencial toxic effects. **Environmental Monitoring and Assesment** 168, 205-213.

GAGOSIAN, R. B., SMITH, S. O., LEE C., FARRINGTON, J. W.; FREW, N. M. (1980). Steroid transformations in recent marine sediments. In: Douglas, A. G. and Maxwell J. R. (eds.), **Advances in Organic Geochemistry**, Pergamon Press, 407-419.

GONZÁLEZ-OREJA, J. A.; SAIZ-SALINAS, J. (1998). Short-term Spatio-temporal Changes in Urban Pollution by Means of Faecal Sterols Analysis. **Marine pollution Bulletin** 36, 868-875.

GOUGH, M. A.; ROWLAND, S. J. (1990). Characterization of unresolved complex mixtures of hydrocarbons in petroleum. **Nature** 344, 648–650.

GRIMALTI, J. O.; FERNANDEZ, P.; BAYONA, J. M.; ALBAIGES, J. (1990). Assessment of fecal sterols and ketones as indicator of urban sewage inputs to coastal waters. **Environmental Science & Technology** 24, 357-363.

HOSTETTLER, F. D.; PEREIRA, W. E.; KVENVOLDEN, K. A.; VAN GREEN, A.; LUOMA, S. N.; FULLER, C. C.; ANIMA, R. (1999). A record of hydrocarbon input to San Francisco Bay as traced by biomarkers profiles in surface sediment and sediment cores. **Marine Chemistry** 64, 115-127.

HUDSON, E. D.; PARRISH, C. C.; HELLEUR, R. J. (2001). Biogeochemistry of sterols in plankton, settling particles and recent sediments in a cold ocean ecosystem (Trinity Bay, Newfoundland). **Marine Chemistry** 76, 253–270.

IAP. Instituto Ambiental do Paraná, 2010. Acessado em 17/06/2010. Disponível em: <<http://www.iaap.pr.gov.br>>

IBGE. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística, 2009. Acessado em 09/08/2010. Disponível em: <http://www.ibge.gov.br/cidadesat/painel/painel.php?codmun=411820>

IGNÁCIO, G. M. (2007). Avaliação da contaminação por hidrocarbonetos em água, sedimento e ostras do Complexo Estuarino da Baía de Paranaguá (Paraná - Brasil). Dissertação (Mestrado em Oceanografia Física, Química e Geológica), Fundação Universidade Federal do Rio Grande (FURG).

JARDIM, W. F. (1992). A contaminação dos recursos hídricos por esgoto doméstico e industrial. **Química Nova** 15, 144-146.

JENG, W. L.; HAN, B. C. (1996). Coprostanol in a Sediment Core from the Anoxic Tan-Shui Estuary, Taiwan. **Estuarine, Coastal and Shelf Science** 42, 727-735.

JENG, W. L.; HUH C. A. (2001). Comparative study of sterols in shelf and slope sediments off northeastern Taiwan. **Applied Geochemistry** 16, 95-108.

KAWAKAMI, S. K.; MONTONE, R. C. (2002). An efficient ethanol-based analytical protocol to quality fecal steroids in marine sediments. **Journal of the Brazilian Chemical Society** 13, 226-232.

KE, L.; YU, K. S. H.; WONG, Y. S.; TAM, N. F. Y. (2005). Spatial and vertical distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in mangrove sediments. **Science of TheTotal Environment** 340, 177-187.

KOWALSKA, M.; GÜLER, H.; COCKE, D. L. (1994). Interactions of clay minerals with organic pollutants. **Science of the Total Environment** 141, 223-240.

KUBICKI, J. D.; APITZ, S. E. (1999). Models of natural organic matter and interactions with organic contaminants. **Organic Geochemistry** 30, 911-927.

KNOPPERS, B. A.; BRANDINI, F. P.; THAMM, C. A. (1987). Ecological studies in the Bay of Paranaguá. Some physical and chemical characteristics. **Nerítica** 2, 1-36.

KOIKE, R. S. (2007). **Caracterização do Estado de Contaminação por Organoclorados em Água, Sedimento e Ostras do Complexo Estuário da Baía de Paranaguá (Paraná-Brasil)**. Dissertação (Mestrado em Oc. Física, Química e Geológica). Programa de Pós-Graduação em Oceanografia Química, Física e Geológica, Fundação Universidade Federal do Rio Grande, Rio Grande.

KOLM, H. E.; SCHOENENBERGER, M. F.; PIEMONTE, M. R.; SOUZA, P. S. A.; SCÜHLI, G. S.; MUCCIATTO, M. B.; MAZZUCO, R. (2002). Spatial variation of bacteria in surface waters of Paranaguá and Antonina Bays, Paraná, Brazil. **Brazilian Archives of Biology and Technology** 45, 27-34.

LANA, P. C.; MARONE, E.; LOPES, R. M.; MACHADO, E. C. (2001). The subtropical estuarine complex of Paranaguá Bay. **Coastal Marine Ecosystems of Latin America** 144, 132-145.

LAMOUR, M. R. (2000). **Dinâmica Sedimentar do Canal da Galheta, Via de Acesso ao Porto de Paranaguá – Pr.** Curitiba. Dissertação (Mestrado em Geologia) – Universidade Federal do Paraná.

LAMOUR, M. R.; ANGULO, R. J.; SOARES, C. R. (2007). Bathymetric evolution of critical silting sectors on Galheta channel, access way to Paranaguá port, Paraná State – Brazil. **Journal of Coastal Research**.

LAMOUR, M. R. (2007). **Morfodinâmica sedimentar da desembocadura do Complexo Estuarino de Paranaguá – PR**. Dissertação (Tese de Doutorado em Geologia Ambiental), Curso de pós-graduação em Geologia. Universidade Federal do Paraná, Paraná.

LAUREILLARD, J.; SALIOT, A. (1993). Biomarkers in organic matter produced in estuaries: a case study of the Krka estuary (Adriatic Sea) using the sterol marker series. **Marine Chemistry** 43, p. 247-261

LAW, R. J.; BISCAYA J. L (1994). Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) – Problems and progress in sampling, analysis and interpretation. **Marine Pollution Bulletin** 29, 235-241.

LE BLANC, L.A.; LATIMER, J.S.; ELLIS, J.T.; QUINN, J. G. (1992). The geochemistry of coprostanol in waters and surface sediments from Narragansett Bay. **Estuarine, Coastal and Shelf Science** 34, 439-458.

LONG, E. R.; MACDONALD, D. D.; SMITH, S. L.; CALDER, F. D. (1995). Incidence of adverse biological effects within ranges of chemical concentrations in marine and estuarine sediments. **Environmental Management** 19, 81–97.

LOURENÇO, R. A. (2003). **Metodologia para determinação de biomarcadores geoquímicos orgânicos em sedimentos – Hidrocarbonetos Alifáticos, e Aromáticos, Esteróis e Alquenonas**. Tese (Mestrado em Oceanografia Química e Geológica) - Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo, São Paulo, SP.

MADUREIRA, L. A. S. (2002). Compostos orgânicos em sedimentos marinhos: uma viagem ao fundo do oceano atlântico norte. **Química Nova**, 25, nº. 5, p. 814-824.

MANAHAN, S. E. (2001). **Fundamentals of Environmental Chemistry**, 2nd edition, Boca Raton: CRC Press LLC, 993p.

MANSUR, A. V. (2009). **Evolução Histórica do aporte de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos em sedimentos recentes do eixo leste-oeste da Baía de Paranaguá, PR**. Monografia (Bacharelado em Oceanografia) – Centro de Estudos do Mar, Setor de Ciências da Terra, Universidade Federal do Paraná, Curitiba.

MARONE, E.; CAMARGO, R. (1994). Marés meteorológicas no litoral do estado do Paraná: o evento de 18 de agosto de 1993. **Nerítica** 8, 73-85.

MARONE, E.; GUIMARÃES, M. R. F.; CAMARGO, R.; PRATA, V. P.; KLINGENFUSS, M. S. (1995). Caracterização física das condições oceanográficas, meteorológicas e costeiras das zonas estuarinas da Baía de Paranaguá. **VI Congresso Latino Americano de Ciências do Mar**. Mar del Plata, Argentina.

MARTINS, C.C., (2001). **Avaliação da introdução de esteróis fecais e hidrocarbonetos marcadores geoquímicos em sedimentos da Baía do Almirantado, Península Antártica**. Dissertação (Mestrado em Oceanografia Química e Geológica). Universidade de São Paulo - Instituto Oceanográfico, São Paulo, SP.

MARTINS, C. C., (2005). **Marcadores Orgânicos Geoquímicos em testemunhos de sedimento do Sistema Estuarino de Santos e São Vicente, SP: um registro histórico da introdução de hidrocarbonetos no ambiente marinho**. Tese (Doutorado em Oceanografia Química e Geológica) - Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo, São Paulo, SP.

MARTINS, C. C.; GOMES, F. B. A.; FERREIRA, J. A.; MONTONI, R. C. (2008a). Marcadores orgânicos de contaminação por esgotos sanitários em sedimentos superficiais da baía de Santos, SP. **Química Nova**, 31.

MARTINS, C. C. (2008b). **Infraestrutura analítica para estudos de mudanças ambientais na costa paranaense, utilizando marcadores orgânicos geoquímicos como indicadores de processos naturais e antrópicos**. Projeto de pesquisa. Universidade Federal do Paraná (UFPR), CNPq 06/2008 – 564316/2008-3.

MARTINS, C. C.; BRAUN, J. A. F.; SEYFFERT, B. H.; MACHADO, E. C.; FILLMANN, G. (2010). Anthropogenic organic matter inputs indicated by sedimentary fecal steroids in a large South American tropical estuary (Paranaguá estuarine system, Brazil). **Marine Pollution Bulletin** 60, 2137-2143.

MARTINS, G.J. (2002). **Dinâmica da zona de arrebentação e suas potenciais consequências no transporte de sedimentos na costa adjacente a desembocadura sul do Complexo Estuarino de Paranaguá**. Dissertação (Mestrado em Geologia), Universidade Federal do Paraná (UFPR).

MATSUMOTO, G. (1983). Comparative study on organic constituents in polluted and unpolluted inland aquatic environments – V: Organic carbons and hydrocarbons in sediments. **Water Research**. 17, 823–830.

MEDEIROS, P. M.; BICEGO, M. C.; CASTELAO, R. M.; DEL ROSSO, C.; FILLMANN, G.; ZAMBONI, A. J. (2005). Natural and anthropogenic hydrocarbon inputs to sediments of Patos Lagoon Estuary, Brazil. **Environment International** 31, 77-87.

MIRANDA, L. B.; CASTRO B. M.; KJERFVE, B. (2002). **Princípios de Oceanografia Física de Estuários**. EDUSP. 414p.

MORRISON, R.; BOYD, R. (1995). **Química Orgânica**. Tradução: Silva, M. A. 12^a ed., Fundação Calouste/Gulbenkian, Lisboa.

MOSS, G. P. (1989). Nomenclature of steroids. **Pure & Applied Chemistry** 61, 1783-1822.

MUDGE, S. M.; BEBIANNO, M. J. (1997). Sewage contamination following an accidental spillage in the Ria Formosa, Portugal. **Marine Pollution Bulletin** 34, 163-170.

MUDGE, S. M.; LINTERN, D. G. (1999a). Comparison of sterol biomarkers for sewage with other measures in Victoria Harbour, B.C. Canada. **Estuarine, Coastal and Shelf Science** 48, 27-38.

MUDGE, S. M.; SEGUEL, C. G. (1999b). Organic Contamination of San Vicent Bay, Chile. **Marine Pollution Bulletin** 38, 1011-1021.

MUNIZ, P.; PIRES-VANIN, A. M. S.; MARTINS, C. C. (2006). Trace metals and organic compounds in the benthic environment of a subtropical embayment (Ubatuba Bay, Brazil) **Marine Pollution Bulletin** 52, 1090-1117.

NEFF J. M. (1979). **Polycyclic aromatic hydrocarbons in aquatic environment: sources, fates and biological effects**. Applied Science. Essex, England.

NEFF, J. M. (1985). Polycyclic aromatic hydrocarbons. **Fundamentals of Aquatic Toxicology**, G.M. Rand and S.R. Petrocelli (eds.). Hemisphere Publ. Corp., New York, USA. pp. 416-454.

NEFF, J. M. (2002). **Bioaccumulation in Marine Organisms**. Effect of Contaminants from Oil Well Produced Water. Elsevier Science Publishers, Amsterdam. 452 p.

NGUYEN, D.; BRUCHET A.; ARPINO, P. (1995). Determination of sterols in sewage sludge by combined in situ trimethylsilylation/supercritical fluid extraction and CG/MS. **Environmental Science & Technology** 29, 1686-1690.

NISHIGIMA, F. N.; WEBER, R. R.; BÍCEGO, M. C. (2001). Aliphatic and aromatic hydrocarbons in sediments of Santos and Cananéia, SP, Brazil. **Marine Pollution Bulletin** 42, 1064-1072.

NOERNBERG, M. A. (2001). **Processos morfodinâmicos no Complexo Estuarino de Paranaguá - Paraná - Brasil. Um estudo a partir de dados "in situ" e Landsat-TM**. Tese (Doutorado em Geologia Ambiental), Universidade Federal do Paraná (UFPR).

NOERNBERG, M. A.; ANGELOTTI, R.; CALDEIRA, G. A.; RIBEIRO, A. F. (2008). Determinação da sensibilidade do litoral paranaense à contaminação por óleo. **Brazilian Journal of Aquatic Science and Technology** 12, 49-59.

PEREIRA, W. E.; HOSTETTLER F. D.; LUOMA S. N.; GEEN A. V.; FULLER C. C.; ANIMA R. J. (1999). Sedimentary record of anthropogenic and biogenic polycyclic aromatic hydrocarbons in San Francisco Bay, California. **Marine Chemistry** 64, 99-113.

PETERS, K. E.; WALTERS, C. C.; MOLDOWAN, J. M. (2005). **The Biomarkers Guide: Biomarkers and Isotopes in the Petroleum Exploration and Earth History**. Cambridge University Press, 1155p.

PHILP, R. P. (1985). **Fossil fuel biomarkers**. Applications and spectra. Elsevier Science Ltd, New York, NY, 306p.

POSTMA, H. (1967). **Sediment transport and sedimentation in the marine environment**. **Estuaries** (Ed. Lauff, G.H.), 150-180. American Association for Advancement of Science, Washington, DC.

QIAN, Y.; JACKSON, T. (1997). Coprostanol/sterol analysis aqueous and sediment samples. **Standard Operating Procedures from Geochemical and Environment Research Group**. RSOP-9725: 1-17.

READMAN, J. W.; FILLMANN, G.; TOLOSA, I.; BARTOCCI, J.; VILLENEUVE, J. P.; CATINNI, C.; MEE, L. D. (2002). Petroleum and PAH contamination of the Black Sea. **Marine Pollution Bulletin** 44, 48-62.

REDMAN, J. W.; FILLMANN, G.; TOLOSA, I.; BARTOCCI, J; MEE, L. D. (2005). The use of steroid markers to assess sewage contamination of Black Sea. **Marine Pollution Bulletin** 50, 310-318.

REZENDE, K. R. V.; BRANDINI, F. P. (1997). Variação sazonal do fitoplâncton na zona de arrebentação da praia de Pontal do Sul, Paraná. **Nerítica** 11, 49-62.

SALIOT, A.; LAUREILLAND, J.; SCRIB, P.; SICRE, M. A. (1991). Evolutionary trends in the lipid biomarker approach for investigating the biogeochemistry of organic matter in the marine environment. **Marine Chemistry**, 36 233-248.

SCHULZ, H. D.; ZABEL, M. (2006). **Marine Geochemistry**, 2nd edition, Springer, Germany, 582p.

SEYFFERT, B. H. (2008). **Distribuição e identificação das principais fontes naturais e antrópicas de hidrocarbonetos no Complexo Estuarino de Paranaguá (Paraná, BR)**. Dissertação (Doutorado em Oc. Física, Química e Geológica). Programa de Pós-Graduação em Oceanografia Química, Física e Geológica, Fundação Universidade Federal do Rio Grande, Rio Grande.

SHERWIN, M. R.; VAN VLEET, E. S.; FOSSATO, V. U.; DOLCH, F. (1993). Coprostanol (5 β -cholestan-3 β -ol) in lagoonal sediments and mussels of Venice, Italy. **Marine Pollution Bulletin** 26, 501-507.

SILLIMAN, J. E.; MAYERS, P. A.; EADIE, B. J. (1998). Perylene: an indicator of alteration processes or precursor materials? **Organic Geochemistry** 29, 1737-1744.

SILVA, D. A. M.; BÍCEGO, M. C. (2010). Polycyclic aromatic hydrocarbons and petroleum biomarkers in São Sebastião Channel, Brazil: Assessment of petroleum contamination. **Marine Environmental Research** 69, 277-286.

STEINHAUER, M. S.; BOEHM P. D. (1992). The composition and distribution of saturated and aromatic hydrocarbons in nearshore sediments, river sediments, and coastal peat of the Alaskan Beaufort Sea: Implications for detecting anthropogenic hydrocarbon inputs. **Marine Environmental Research** 33, 223-253.

SUGUIO, T. (1973). **Introdução a sedimentologia**. São Paulo, Edgard Blucher, EDUSP, 317 p.

SWIFT, D. J. P. (1976). **Continental Shelf Sedimentation**. Marine Sediment Transport and Environmental Management (Eds. STANLEY, D. J. & SWIFT, D. J. P). John Wiley and Sons, Nova Iorque, p. 311-350

TOLOSA, I.; BAYONA, J. M.; ALBAIGES, J. (1996). Aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons and sulfur/oxygen derivatives in northwestern Mediterranean sediments: Spatial and temporal variability, fluxes, and budgets. **Environmental Science & Technology** 30, 2495-2503.

TOLOSA, I.; MESA-ALBERNAS M.; ALONSO-HERNANDEZ C. M. (2009). Inputs and sources of hydrocarbons in sediments from Cienfuegos bay, Cuba. **Marine Pollution Bulletin** 58, 1624-1634.

UNEP (United Environment Programme) (1991). Determinations of petroleum hydrocarbons in sediments, reference methods for marine pollution studies, 97p.

VENKATESAN, M. I.; SANTIAGO, C. A. (1989). Sterols in oceans sediments: novel tracers to examine habitats of cetaceans, pinnipeds, penguins and humans. **Marine Biology** 102, 431-437.

VENKATESAN, M. I.; KAPLAN, R. I.; (1982). Distribution and transport of hydrocarbons in surface sediments of the Alaskan outer continental shelf. **Geochimica et Cosmochimica Acta** 46, 2135–2149.

VOLKMAN, J. K.; JOHNS; R. B.; GILLAN F. T.; PERRY G. Y. (1980). Microbial lipids of an intertidal sediment. Fatty acids and hydrocarbons. **Geochemistry Cosmochemistry** 44, 1133-1143.

VOLKMAN, J. K. (1986). A review of sterol markers for marine and terrigenous organic matter. **Organic Geochemistry** 9, 83-99.

VOLKMAN, J. K.; BARRETT, S. M.; BLACKBURN, S. I.; MANSOUR, M. P.; SIKES, E. L.; GELIN, F. (1998). Microalgal biomarkers: A review of recent research developments. **Organic Geochemistry** 29, 1163-1179.

VOLKMAN, J. K.; HOLDWORTH G. D.; NEILL G. P; BAVOR J. H. Jr. (1992). Identification of natural, anthropogenic and petroleum hydrocarbons in aquatic sediments. **The Science of Total Environment** 112, 203-219.

VOLKMAN, J. K. (2005). Sterols and other triterpenoids: source specificity and evolution of biosynthetic pathways. **Organic Geochemistry** 36, 139-159.

WAKEHAM, S. G.; CANUEL, E. A. (2006). Degradation and Preservation of Organic Matter in Marine Sediments. **Environmental Chemistry**, 2: 295-321.

WANG, Z.; FINGAS M.; PAGE D. S. (1999). Oil spill identification. *Journal of Chromatography A* 843, 369-411.

WANG, X. C.; ZHANG, Y. X.; CHEN, R. F. (2001). Distribution and partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in different size fractions in sediments from Boston Harbor, United States. **Marine Pollution Bulletin** 42, 1139-1149.

WRITER, J. H.; LEENHEER, J. A.; BARBER, L. B.; AMY, G. L.; CHAPRA, S. C. (1995). Sewage contamination in the upper Mississippi River as measured by fecal sterol, coprostanol, **Water Research**, 29:1427-1436.

YUNKER, M. B.; BACKUS, S. M.; GRAF PANNATIER, E.; JEFFRIES, D. S.; MACDONALD, R. W. (2002a). Sources and significance of alkane and PAH hydrocarbons in Canadian Arctic Rivers. **Estuarine, Coastal and Shelf Science** 55, 1-31.

YUNKER, M. B.; MACDONALD R. W., VINGARZAN R., MITCHELL R. H, GOYETTE D.; SYLVESTRE S. (2002b). PAHs in Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition. **Organic Geochemistry** 33, 489-515.

YUNKER, M. B.; R. W. MACDONALD. (2003). Alkane and PAH depositional history, sources and fluxes in sediments from Fraser River basin and Strait of Georgia, Canada. **Organic Geochemistry** 34, 1429-1454.

XU, Y.; MEAD, R. N.; JAFFÉ, R. (2006). A molecular marker-based assessment of sedimentary organic matter sources and distributions in Florida Bay. **Hydrobiologia** 569, 179-192.

ZAGHDEN, H.; KALLEL, M.; LOUATI, A.; ELLEUCH, B.; JEANOUDOT; SALIOT, A. (2005). Hydrocarbons in surface sediments from the Sfax coastal zone (Tunisia) Mediterranean Sea. **Marine Pollution Bulletin** 50, 1287-1294.